

**Präparative und spektroskopische
Untersuchungen an neuen metallorganischen
Donator-Acceptor-Komplexen**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von

Norbert Röder
aus Meiningen**

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Präparative und spektroskopische Untersuchungen an neuen metallorganischen Donator-Acceptor-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der

Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Norbert Röder

aus Meiningen

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 18. Juni 1974

Tag der mündlichen Prüfung am 26. Juni 1974

Berichterstatter: Prof.Dr.K.Dehnicke

Mitberichterstatter: Prof.Dr.G.Schmid

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. EINLEITUNG	1
II. THEORETISCHER TEIL	4
A. Ausgangsverbindungen	4
1. Die Trimethylazido-Verbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe	4
2. Die Trimethyl-Verbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe	6
a) $(\text{AlMe}_3)_2$	6
b) GaMe_3	6
c) $(\text{InMe}_3)_4$	7
d) TlMe_3	7
3. Tetramethylammonium-Dimethyldiazido- aluminat und Tetramethylammonium- Dimethyldiazidogallanat	7
a) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$	7
b) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	10
B. Reaktionen der Trimethylazido-Verbindungen Me_3MN_3 der IV. Hauptgruppe mit den metall- organischen Verbindungen Me_3M der III. Hauptgruppe	12
1. Allgemeine Ausführungen	12
2. Reaktion von Me_3SiN_3 mit $(\text{AlMe}_3)_2$	15
3. Reaktion von Me_3GeN_3 mit GaMe_3	20
a) Das Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$	23
b) Das Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$	25

4. Umsetzungen von Me_3SnN_3 mit $(\text{InMe}_3)_4$ und von Me_3PbN_3 mit TlMe_3	29
5. Weitere Umsetzungen von Trimethylazido- Verbindungen der IV. Hauptgruppe mit Trimethyl-Verbindungen der III. Haupt- gruppe	29
a) Das Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$	30
b) Das Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$	32
C. Reaktionen des $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ und $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ mit Me_3SiN_3 und Me_3GeN_3	36
D. Reaktionen des $(\text{AlMe}_3)_2$ und GaMe_3 mit $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	37
1. Allgemeine Ausführungen	37
2. Die Schwingungsspektren	39
a) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	39
b) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$	46
c) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$	47
d) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$	56
e) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$	57
f) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$ und $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{AlMe}_3]^-$	63
g) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$	64
h) $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{MgMe}_2]^-$	70
3. Die PMR-Spektren	75

III. EXPERIMENTELLER TEIL	77
A. Die Trimethyl-Verbindungen der	
III. Hauptgruppe	77
B. Die Trimethylazido-Verbindungen der	
IV. Hauptgruppe	78
C. Die Dimethylazido-Verbindungen der	
III. Hauptgruppe	80
D. Die metallorganischen Diazide des Aluminiums	
und ihre Komplexe	81
E. Die metallorganischen Diazide des Galliums	
und ihre Komplexe	84
F. Analysen	86
G. IR- und Raman-Spektren	87
H. PMR-Spektren	87
IV. ZUSAMMENFASSUNG	88
V. LITERATURVERZEICHNIS	90

I. EINLEITUNG

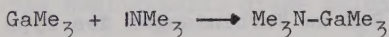
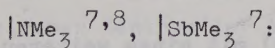
Die Lewis-Acidität der metallorganischen Verbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe ist seit langem bekannt. Um das Elektronendefizit am Element auszugleichen, bilden diese Verbindungen mit Lewis-Basen Donator-Acceptor-Komplexe.

Hierfür sind verschiedene Möglichkeiten realisiert:

- 1) Dimerisierung, Trimerisierung oder Tetramerisierung, z.B. $(\text{AlMe}_3)_2$ ^{1,2}, $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ ^{3,4}, $(\text{Me}_2\text{AlCN})_4$ ^{5,6}.

Das Elektronendefizit wird durch intermolekulare Assoziation ausgeglichen.

- 2) Adduktbildung einer metallorganischen Verbindung der III. Hauptgruppe mit einem neutralen Molekül, z.B.



- 3) Bildung von komplexen Anionen durch Adduktbildung einer metallorganischen Verbindung der III. Hauptgruppe mit Anionen, z.B. N_3^- ^{9,10}:



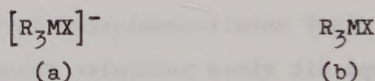
Die Komplexbildung von Verbindungen des unter 3) genannten Typs wurde schon mehrfach beschrieben^{9,10,11,12}. Die Variation der Alkylgruppen¹³ ist ebenso vielfältig wie die der Kationen der zu addierenden Verbindungen; sie reicht von Li^+ bis zu dem voluminösen $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ ¹³.

Die Verwendung von Anionen ist ebenso umfangreich studiert worden; sie umfaßt praktisch alle Halogenide und Pseudohalogenide.

Bei der Darstellung von Komplexen des Typs 3) ^{9,10,14} wurden unter anderem Addukte erhalten, die die stöchiometrische Zusammensetzung Anion : $R_3M = 1:2$ besitzen.

Das komplexe Anion $[R_3MX]^-$ ($X = \text{Halogenid, Pseudohalogenid}$) ist also in der Lage, als Lewis-Base die Elektronenlücke der Lewis-Säure $(R_3M)_n$ aufzufüllen.

Auf diese Weise bilden sich komplexe Ionen $[R_3MX]^-$, die isoelektronisch zu Verbindungen des Typs R_3MX von Elementen der IV. Hauptgruppe sind:



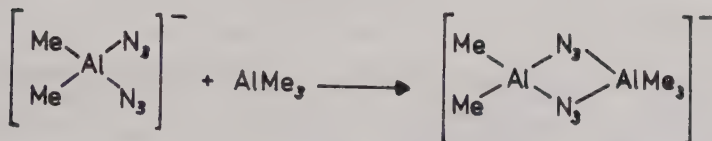
Da die komplexen Ionen des Typs (a) mit einem weiteren Aczeptormolekül R_3M zu Verbindungen des Typs (c) reagieren können, schien die Frage von Interesse, ob solche Reaktionen mit den Verbindungen des Typs (b) ebenfalls möglich sind. Sie müßten Produkte (d) ergeben, die zu denen des Typs (c) wiederum isoelektronisch sind:



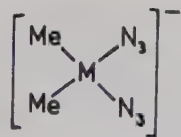
Schwingungsspektroskopische Vergleiche sollten zu Aussagen über die gebildeten Strukturen solcher Komplexe führen und Beiträge zur Diskussion der Bindungsverhältnisse erlauben.

Um eindeutige Aussagen über die basischen Zentren zu erhalten, wählten wir als X das Azidanion, da hier der Angriff nur über das α -N-Atom zu erwarten war.

In Anlehnung an die Arbeiten von Weller et al.¹⁰ und Dehnicke et al.⁹ schienen auch Versuche lohnend, das Verhalten komplexer Anionen der III. Hauptgruppe, die nicht nur eine, sondern zwei Azidogruppen enthalten, gegenüber den Lewis-Säuren R_3M zu untersuchen, z.B. die Reaktion



Die negative Ladung ist bei diesen Anionen auf zwei Azidogruppen verteilt. Man kann somit andere Eigenschaften der basischen Zentren der Azidogruppen erwarten. Außerdem besteht wieder die Möglichkeit, diese Anionen



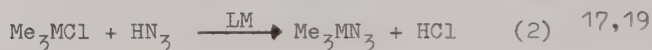
mit den bekannten isoelektronischen Verbindungen $\text{Me}_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ schwingungsspektroskopisch zu vergleichen und daraus Rückschlüsse auf Strukturen und Bindungsverhältnisse zu ziehen.

II. THEORETISCHER TEIL

A. Ausgangsverbindungen

1. Die Trimethylazido-Verbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe

Zur Darstellung der Trimethylazido-Verbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe sind drei Verfahren in der Literatur beschrieben:

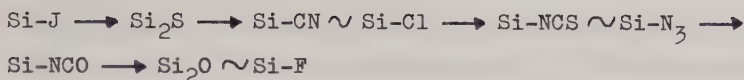


Die beschriebenen Verfahren sind nicht problemlos.

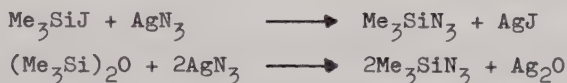
Gute Ausbeuten erhält man bei der Darstellung mit trockenem AgN_3 . Wegen der bekannten Explosionsgefahren dieses Azids ist jedoch von letzterer Methode (3) abzuraten.

Bei den Reaktionen (1), (2) und (3) läßt sich das Entstehen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ nicht verhindern. Man muß daher über eine wirksame Kolonne destilliertes Me_3SiCl einsetzen.

Den Grund dafür, daß nebenher entstehendes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ nicht mit den angebotenen Aziden reagiert, zeigten Thayer und West¹⁷ durch Vervollständigung der von Eaborn²² entwickelten Reihe über die Umkehrbarkeit der Reaktionen von Silylhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden mit Silbersalzen:



Jede Verbindung kann nur in eine rechts neben ihr stehende umgewandelt werden, z.B.:

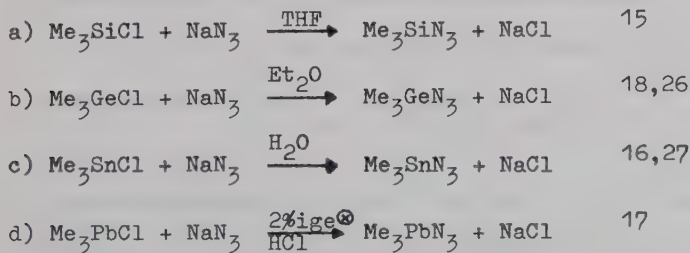


Aus diesem Grund gelang es Thayer und West auch, Addukte von R_3MN_3 mit perhalogenierten Lewis-Säuren wie z.B. BBr_3 , SnCl_4 , SbCl_5 zu erhalten^{23,24,25}, ohne einen Austausch der Azidogruppe zu beobachten.

Da bei der Darstellung der metallorganischen Azide der Elemente der IV. Hauptgruppe primär nicht auf Ausbeuten zu achten war, wählte ich den Reaktionsweg (1).

Alle Substanzen ließen sich glatt und in hoher Reinheit darstellen. Die PMR-Spektren zeigten nur ein einziges Signal.

Für die verschiedenen Reaktionen wurden die von den Autoren angegebenen Lösungsmittel verwendet:



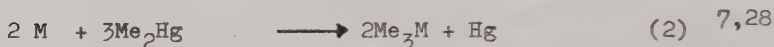
$\otimes$ wäßrige Lösung

Die IR-Daten der erhaltenen Azide stimmen mit den von Thayer und West¹⁷ gefundenen überein.

2. Die Trimethyl-Verbindungen der Elemente der

III. Hauptgruppe

Für die Darstellung der Verbindungen Me_3M sind im wesentlichen drei Verfahren beschrieben:

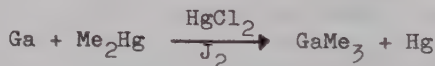


a) $(\text{AlMe}_3)_2$

$(\text{AlMe}_3)_2$ wurde von der Firma ICN - K & K Laboratories, INC. bezogen.

b) GaMe_3

Zur Darstellung von GaMe_3 wurde das von Coates⁷ beschriebene Verfahren (2) gewählt. Diese Reaktion bietet den Vorteil, daß man in einem geschlossenen Gefäß (über Blasen-zähler Druckausgleich mit N_2) arbeiten kann und kein Lösungsmittel verwenden muß:



Bei der Destillation des flüssigen Reaktionsgemischs ging GaMe_3 bei 56°C über.

c) $(\text{InMe}_3)_4$

Indiumtrimethyl wurde von Hall et al.²⁸ nach dem gleichen Verfahren dargestellt wie Galliumtrimethyl und das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt.

d) TlMe_3

Die Darstellung von Thalliumtrimethyl erfolgte nach dem Reaktionsweg (3).

Gilman und Jones²⁹ beschreiben die Gesamtreaktion



in verschiedenen, hier nicht näher interessierenden Einzelschritten.

Thalliumtrimethyl wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

3. Tetramethylammonium-Dimethyldiazidoaluminat und
Tetramethylammonium-Dimethyldiazidogallanat

a) $[\text{NMe}_4]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$

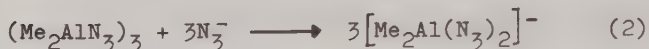
Das von N. Wiberg et al.⁴ sowie von J. Müller et al.³ dargestellte und spektroskopisch untersuchte $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ liegt als trimere ringförmige Verbindung vor.

Um Angriffe an diesem Molekül durchzuführen, gibt es zwei Möglichkeiten:

Eine Lewis-Säure greift an den basischen Zentren der Azidogruppen an, z.B.:



Eine Lewis-Base greift als Elektronendonator an den sauren Zentren der Verbindung - den Aluminiumatomen - an, z.B.:



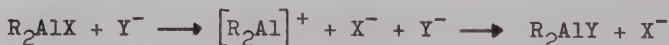
Diese Reaktion ist nur möglich, wenn dabei der Ring $(\text{AlN})_3$ geöffnet wird.

Bei der Reaktionsgleichung (1) kann der Angriff der Lewis-Säure nur dann erfolgen, wenn sie einen stärker sauren Charakter hat als die Aluminiumatome des 6-Ringes. Dies ist beim $(\text{AlMe}_3)_2$ als Lewis-Säure nach meinen Experimenten nicht der Fall.

Bei dem zweiten möglichen Angriff (2) muß die Base stärker sein als die Basizität der Azidogruppen des Ringes. Für das angegebene Azidanion trifft dies zu. Die Größe des eingesetzten Kations nimmt auf die Reaktion entscheidend Einfluß, da die entstehenden Anionen $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ bzw. $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ sehr voluminös sind. Das Tetramethylammonium-Kation ist größenmäßig ein äquivalentes Gegenion.

Außerdem kann man aus den integrierten PMR-Spektren analytische Schlüsse über die Zusammensetzung der entstandenen Verbindungen ziehen.

Bei der Darstellung eines komplexen Anions des Typs $[\text{R}_2\text{AlXY}]^-$ muß man berücksichtigen, daß leicht Austauschreaktionen stattfinden können³⁰:

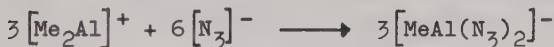


Dies ist besonders dann zu erwarten, wenn Y^- eine stärkere Base als X^- ist. Im umgekehrten Fall tritt keine Reaktion ein.

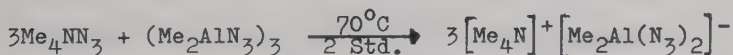
Da bei der Reaktion



X^- und Y^- identisch sind - also dieselbe Basizität besitzen -, kann es nur zu einer Komplexbildung kommen:



Experimentell geht man dabei so vor, daß zu einer vorgelegten Probe Me_4NN_3 (Me_2AlN_3)₃ in geringem Überschuß aufkondensiert wird. Nichtumgesetztes (Me_2AlN_3)₃ kann nach Beendigung der Reaktion im Vakuum abgezogen werden. Folgende Reaktionsgleichung ist für diese Reaktionen repräsentativ:



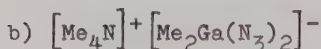
Die bekannten günstigen Komplexbildungseigenschaften von metallorganischen Verbindungen des Aluminiums mit Lösungsmitteln³¹, die basische Zentren haben, lassen außer einer Adduktbildung der beiden Komponenten die Möglichkeit offen, daß (Me_2AlN_3)₃ auch mit geeigneten polaren Lösungsmitteln Komplexe bildet.

Es wurde daher auf ein Lösungsmittel verzichtet und dafür ein Überschuß der flüssigen Komponente gewählt. Das (Me_2AlN_3)₃ hat einen Schmelzpunkt von 65°C.

In der Tat beobachtet man oberhalb dieser Schmelztemperatur bei 70°C eine einheitlich verlaufende, sehr schonende Reaktion.

Das überschüssige $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ läßt sich leicht bei einer Ölbadtemperatur von 100°C und 10^{-2} Torr aus dem Reaktionsgemisch abziehen. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit ist nicht zu destillieren und erstarrt bei 60°C glasartig. Sie ist thermisch stabil und explodiert nicht unter Schlageinwirkung. Mit Wasser hydrolysiert sie explosionsartig.

Die Daten der Schwingungs- und PMR-Spektren sind später bei den Reaktionen von $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ mit $(\text{AlMe}_3)_2$ und GaMe_3 aufgeführt.



Für die Darstellung des noch nicht beschriebenen Dimethylgalliumazids eignet sich das Verfahren mit Chlorazid³²:



In verschiedenen Veröffentlichungen - z.B. in 4 - wird erwähnt, daß Me_3SiN_3 ein ausgezeichnetes Azidierungsmittel gegenüber Metallalkylen und Metallhalogeniden ist. Wie eigene Ergebnisse zeigen, erweisen sich die höheren Homologen des Siliciums, Me_3GeN_3 , Me_3SnN_3 und Me_3PbN_3 , als noch reaktionsfähigere Reaktionspartner.

Tatsächlich erhält man bei den exothermen Reaktionen



alle Komponenten in hoher Reinheit.

Der Reaktionsmechanismus wird später bei den Umsetzungen der Trimethylazido-Verbindungen mit den Trimethyl-Verbindungen der III. Hauptgruppe diskutiert.

Me_2GaN_3 ist nach Aussage des Massenspektrums - wie die Äthylverbindung - trimer.

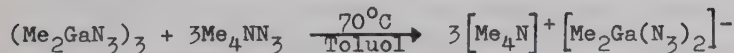
$(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ ist eine weiße, in langen Nadeln kristallisierende Substanz. Sie hat einen Schmelzpunkt von 64°C und zersetzt sich bei dieser Temperatur nicht. Sie ist nicht explosiv und hydrolysiert mit Wasser nicht explosionsartig.

In Tabelle 2 auf Seite 27 sind die Frequenzen des IR- und Raman-Spektrums und die Zuordnungsvorschläge aufgeführt.

Das beschriebene $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ liegt wie das $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ als ringförmige trimere Verbindung vor.

Es bestehen daher die gleichen Angriffsmöglichkeiten an diesem Molekül wie am $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$.

Durch das Azidanion wird der Ring geöffnet:



Die bei der Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ angeführten Schwierigkeiten bei Verwendung eines Lösungsmittels können in diesem Fall nicht umgangen werden, da das $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ nach dem Schmelzen viskoser ist als $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$. Ein unpolares Lösungsmittel, in dem sich

$(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ gut löst, ist Toluol. Die Reaktion ist nach ca. 15 Minuten beendet, was man an dem Verschwinden des in Toluol unlöslichen Me_4NN_3 erkennt. Nachdem das Toluol bei 70°C und 10^{-1} Torr abgezogen ist, bleibt eine klare Flüssigkeit zurück, die sich nicht destillieren läßt. Sie erstarrt bei ca. 60°C glasartig. Sie ist thermisch stabil und explodiert nicht unter Schlageinwirkung. Mit Wasser hydrolysiert sie explosionsartig.

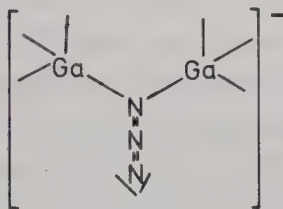
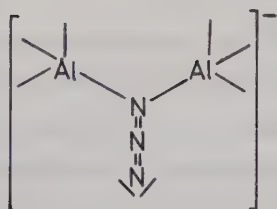
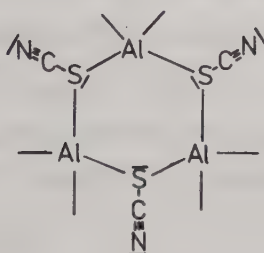
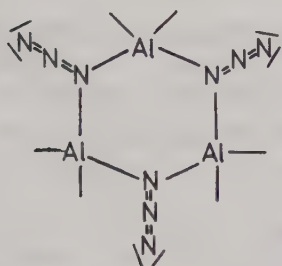
Die Daten der Schwingungs- und PMR-Spektren sind später bei den Reaktionen von $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ mit $(\text{AlMe}_3)_2$ und GaMe_3 aufgeführt.

B. Reaktionen der Trimethylazido-Verbindungen Me_3MN_3 der IV. Hauptgruppe mit den metallorganischen Verbindungen Me_3M der III. Hauptgruppe

1. Allgemeine Ausführungen

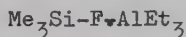
Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften als Elektronendonatoren sind die Pseudohalogenogruppen zur Darstellung von Donator-Acceptor-Komplexen geeignet. Da die Pseudohalogenidionen, z.B. N_3^- , SCN^- u.a., über mehrere zur Koordination fähige Elektronenpaare verfügen, sind neben ihrer Verwendung als einzählige Liganden auch Komplexe möglich, bei denen sie eine Brückenfunktion übernehmen. In der Tat findet man einige solcher Addukte; die Pseudohalogenogruppe fungiert hierbei aber meist als Brücke^{3,9,10}

zwischen zwei gleichen Metallatomen; Beispiele sind:

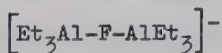


Schmidbaur et al.³³ haben in Anlehnung an die Arbeiten von Natta et al.³⁴ versucht, einen metallorganischen Donator-Acceptor-Komplex darzustellen, bei dem die beiden an das Brückenatom gebundenen Metalle verschieden sind.

Sie synthetisierten die Verbindung



die mit dem von Natta genau untersuchten Anion

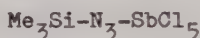
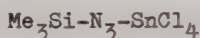
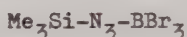


in bezug auf das $\text{C}_3\text{Al}-\text{F}-\text{AlC}_3$ -Gerüst isoelektronisch ist. Schmidbaur und Natta fanden in beiden Fällen die gleichen Bindungsverhältnisse und Bindungswinkel.

Das elektroneutrale Addukt ist jedoch thermisch nicht sehr stabil und zersetzt sich bei 30°C zu Me_3SiEt und Et_2AlF ³³.

Die Darstellung des Komplexes $\text{Me}_3\text{Si-F-AlMe}_3$ gelang nicht.

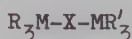
Thayer und West²³ stellten einige Donator-Acceptor-Komplexe von Aziden der IV. Hauptgruppe dar, bei denen das Azid eine Brückenfunktion übernimmt:



Sie beobachteten, daß keine einheitliche Reaktion abläuft, wenn man anstatt Me_3SiN_3 das $\text{Ø}_2\text{MeSiN}_3$ als Lewis-Base und SbCl_5 als Lewis-Säure verwendet, wohingegen die Reaktion von $\text{Ø}_2\text{MeSiN}_3$ mit BBr_3 zu einem Addukt mit deutlich verschobener ν_{asN_3} führt.

	ν_{asN_3} ²³
$\text{Ø}_2\text{MeSiN}_3$	2145 cm^{-1}
$\text{Ø}_2\text{MeSi-N}_3\text{-BBr}_3$	2210 cm^{-1}

Aus den Ergebnissen der erwähnten Arbeiten ist zu ersehen, daß die Stabilität oder gar die Darstellung von Donator-Acceptor-Komplexen des Typs



(X = Hal., Pseudohal.; R = Alkyl, Aryl; R' = Hal., Alkyl)

sehr stark von den Elementen M, den an sie gebundenen Resten R und R' und von der Donatorkomponente X abhängt.

Eine hohe Stabilität wird erreicht, wenn im Falle der oben genannten Komplexe, z.B. $[\text{Me}_3\text{Al}-\text{N}_3-\text{AlMe}_3]^-$, die Acidität der beiden metallorganischen Reste identisch ist und das entstandene Teilchen eine negative Ladung trägt.

Wie sich bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen zeigte, wirken sich geringe Unterschiede der Lewis-Acidität der beiden Acceptoren sehr stark auf die Stabilität der Donator-Acceptor-Komplexe aus.

Sie sind oft so instabil, daß sie nur bei tiefen Temperaturen kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen werden können.

2. Reaktion von Me_3SiN_3 mit $(\text{AlMe}_3)_2$

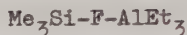
Während des Aufkondensierens von $(\text{AlMe}_3)_2$ auf eingefrorenes Me_3SiN_3 war keine Reaktion zu erkennen. Sie setzte erst ein, nachdem das $(\text{AlMe}_3)_2$ flüssig wurde (Fp: 15°C). Nach dem Abziehen des überschüssigen $(\text{AlMe}_3)_2$ konnte beim Nachwiegen eine Gewichtsabnahme gegenüber dem eingesetzten Me_3SiN_3 festgestellt werden. Sie entspricht folgendem Reaktionsverlauf:



Das bei der Reaktion (1) entstandene Tetramethylsilan wurde zusammen mit überschüssigem $(\text{AlMe}_3)_2$ abgezogen.

Der zurückgebliebene Festkörper ist schwingungsspektroskopisch identisch mit dem beschriebenen $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3^3$.

Da Schmidbaur³³ bei dem Addukt



eine niedrige Zersetzungstemperatur von 30°C fand, wurde die Reaktion (1) kernresonanzspektroskopisch bei tiefen Temperaturen untersucht.

Auf $(\text{AlMe}_3)_2$ wurden im NMR-Rohr, das Aceton- d_6 in einer Kapillare als externen Standard enthielt, äquimolare Mengen Me_3SiN_3 unter Kühlung aufkondensiert und das NMR-Rohr anschließend abgeschmolzen. Bei -56°C begannen wir mit der kernresonanzspektroskopischen Vermessung.

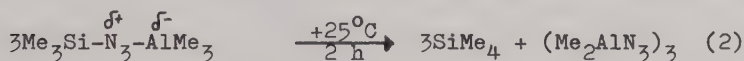
Ein einheitliches Spektrum konnte erst nach Erwärmen der Probe auf -20°C aufgenommen werden, da bei tieferen Temperaturen $(\text{AlMe}_3)_2$ noch nicht reagiert hatte und deshalb als Festkörper vorlag.

Bei dieser Temperatur sind zwei Singulets bei 9,72 und 10,74 τ zu sehen, die dem Me_3SiN_3 und dem $(\text{AlMe}_3)_2$ in Lösung entsprechen. Ihre Flächenintegrale zeigen, daß beide Substanzen im Verhältnis 1:1 vorliegen.

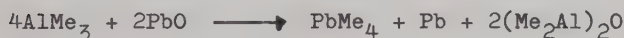
Bei weiterer Temperaturerhöhung auf -16°C bildet sich bei 10,96 τ ein Signal, das nach einiger Zeit bei gleichbleibender Temperatur immer größer wird. Bei -10°C verschwindet der Peak des $(\text{AlMe}_3)_2$ völlig.

Dieses Spektrum verändert sich über einen längeren Zeitraum nur unwesentlich. Eine Temperaturerhöhung auf -4°C zeigt das Entstehen eines neuen Signals bei 10,06 τ .

Mit weiterem Ansteigen der Temperatur und fortschreiten-
der Zeit wird dieser Peak immer größer, während das Signal
des Me_3SiN_3 , dessen Lage sich etwas verändert hat ($9,66\tau$),
verschwindet. Das Signal bei $10,94\tau$ verschiebt sich zum
niederen Feld. Man findet nach einigen Stunden bei Zimmer-
temperatur nur noch zwei Signale bei $10,06\tau$ und $10,58\tau$.
Durch das Auftreten neuer und das Wandern vorhandener Ban-
den ab -16°C wird der folgende Reaktionsweg erklärt:



Diese Reaktion bestätigt die vielfältig bekannten Methylierungseigenschaften des $(\text{AlMe}_3)_2$. Dabei können sogar kombinierte Redox-Reaktionen stattfinden, wie die von Boleslawski³⁵ beschriebene Umsetzung zeigt:



Man kann annehmen, daß der Angriff der Lewis-Säure $(\text{AlMe}_3)_2$ am α -Stickstoff der Azidogruppe des Me_3SiN_3 erfolgt (1). Es entsteht ein Addukt, bei dem die Ladungsdichte des Aluminiums erhöht wird. Dieser Vorgang ist deutlich am Entstehen des Signals bei $10,96\tau$ und dem Verschwinden des Peaks bei $10,72\tau$ zu erkennen. Die Lage der Methylprotonen der Me_3Si -Gruppe bleibt nahezu unverändert.

Bei Temperaturerhöhung zersetzt sich (1) zu SiMe_4 und $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ (2). Dies zeigt sich an dem Entstehen des Signals der Methylprotonen des SiMe_4 bei $10,06\tau$ und der

Verschiebung der Methylprotonen des $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ zu niederem Feld um 0,31 ppm.

Die angegebenen τ -Werte beziehen sich auf TMS/ CDCl_3 extern.

PMR-Spektren dieser Reaktion wurden auch in Toluol- d_8 bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Sie zeigen den gleichen Reaktionsablauf, der jedoch weitaus schneller erfolgt und spektroskopisch nicht genau zu erfassen ist.

Die Reaktionstemperatur beträgt $>-50^\circ\text{C}$.

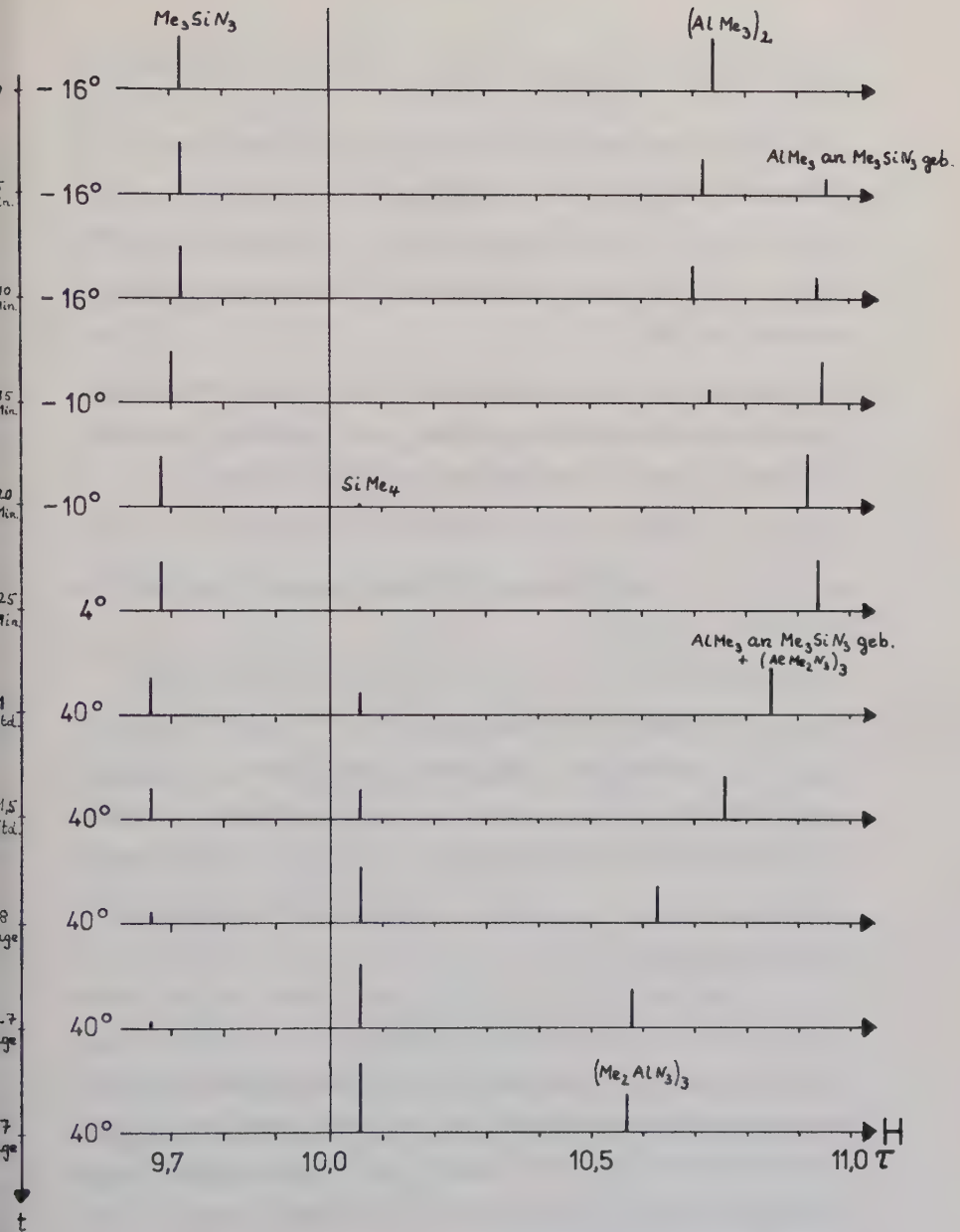


Abb.1 PMR-Spektren der Umsetzung von Me_3SiN_3 mit AlMe_3 1:1

3. Reaktion von Me_3GeN_3 mit GaMe_3

Die Reaktion des GaMe_3 mit Me_3GeN_3 verläuft wie die Umsetzung des Me_3SiN_3 mit $(\text{AlMe}_3)_2$.

Das im Überschuß aufkondensierte GaMe_3 reagiert bei -16°C ($\text{Fp}_{\text{GaMe}_3} : -16^\circ\text{C}$) spontan, aber nicht heftig, mit dem vorgelegten Me_3GeN_3 .

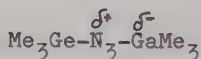
Die Reaktion ist nach einigen Minuten beendet. Nach dem Abziehen des überschüssigen GaMe_3 ist gegenüber dem eingesetzten Me_3GeN_3 eine Gewichtsabnahme festzustellen.



Das leicht flüchtige GeMe_4 wird zusammen mit dem überschüssigen GaMe_3 abgezogen.

Die zurückbleibende, in langen Nadeln kristallisierende Substanz $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ vom Schmelzpunkt 64°C wurde schwingungs- und massenspektroskopisch untersucht. Das Massenspektrum wird auf Seite 23 diskutiert. Die Daten der IR- und RE-Spektren sind in Tabelle 2 auf Seite 27 aufgeführt.

Um festzustellen, ob die Umazidierung über den Donator-Acceptor-Komplex



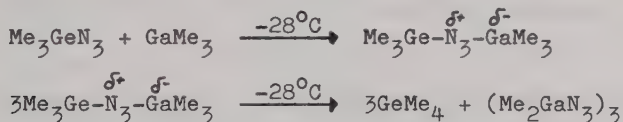
verläuft, wurde die Reaktion PMR-spektroskopisch bei tiefen Temperaturen untersucht, da für GaMe_3 ähnliche Acceptor-eigenschaften wie für $(\text{AlMe}_3)_2$ zu erwarten sind.

Auf eingefrorenes GaMe_3 wurden im NMR-Rohr äquimolare Mengen Me_3GeN_3 aufkondensiert.

Nach Erwärmen der Probe auf -36°C setzte die Reaktion ein. Man findet 3 Peaks bei $9,36\tau$, $9,87\tau$ und $10,18\tau$. Sie sind dem Me_3GeN_3 , den komplex gebundenen Methylprotonen des Me_3GeN_3 und den Methylprotonen des komplex gebundenen GaMe_3 zuzuordnen.

Das PMR-Spektrum zeigt bei -32°C nur noch zwei Signale bei $9,87\tau$ und $10,22\tau$.

Im Gegensatz zur Reaktion des Silylazids mit Aluminium-trimethyl verläuft diese Reaktion schneller. Bevor sich der Komplex bei -28°C vollständig gebildet hat, zersetzt sich schon ein Teil des entstandenen Addukts:



Wie zu erwarten, ist das Signal der Methylprotonen des Galliums im Komplex zu höherem Feld verschoben ($10,30\tau$). Bei der Temperatur der Adduktbildung (-28°C) entsteht ein neuer Peak bei $10,13\tau$, der den Methylprotonen des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ zuzuordnen ist.

Mit zunehmender Temperatur und fortschreitender Zeit verschwindet das Signal bei $10,30\tau$. In gleichem Maße ist ein Anwachsen des Peaks bei $10,13\tau$ unter geringer Verschiebung nach $10,10\tau$ zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion verhalten sich die Flächenintegrale der beiden Signale wie 4:2.

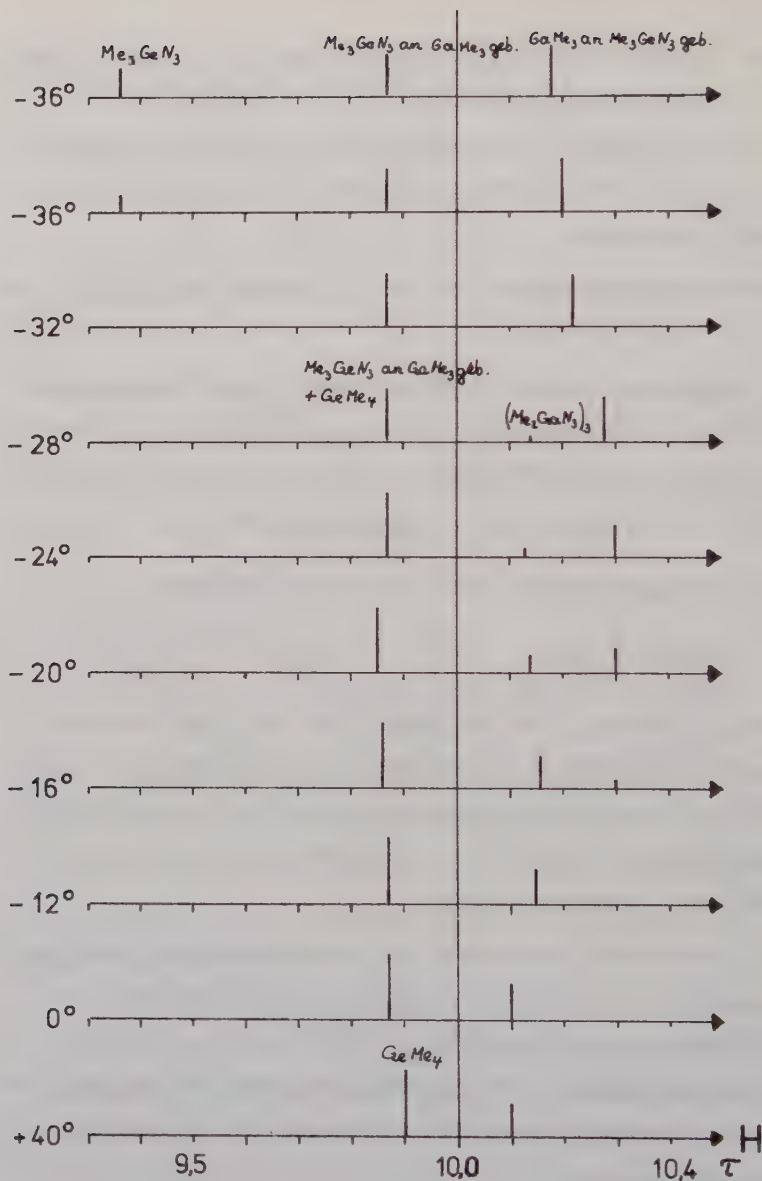


Abb. 2 PMR-Spektren der Umsetzung von Me_3GeN_3 mit GaMe_3 1:1

Die Spektren wurden in 5-Minuten-Abständen aufgenommen

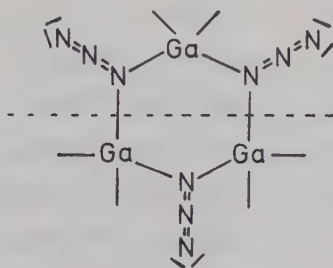
a) Das Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$

Das auf den 100 %-Peak bezogene Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ enthält nur wenige intensive Peaks. Nur eine hohe Verstärkung erlaubt die Auffindung von die Struktur erklärenden Bruchstücken.

Die Massenzahlen 408, 410, 412 und 414 entsprechen dem Molekülpeak minus einer Methylgruppe $[\text{Me}_5\text{Ga}_3(\text{N}_3)_3]^+$.

Die Zuordnung dieser und aller weiteren Linien ist aufgrund der natürlichen Verteilung der Isotope -

$^{69}\text{Ga} = 60,2 \%$ und $^{71}\text{Ga} = 39,8 \%$ - sehr erleichtert. Das Auftreten von 3 Peaks mit einer Differenz von je 2 Massenzahlen enthält daher immer zwei Galliumatome. Die Fragmente $\text{Me}_2\text{Ga}-\text{N}_3-\text{GaMe}_2$ (240, 242 und 244) und $\text{N}_3-\text{GaMe}_2-\text{N}_3$ minus H (182 und 184) liefern einen wichtigen Beweis für eine trimere Ringstruktur:



Die Bruchstücke und ihre Massenzahlen sind in Tabelle 1 auf Seite 24 aufgeführt.

Tab. 1: Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$

m/e	%	Bruchstück
28	9,8	N_2
43	2,4	HN_3
69	11,2	^{69}Ga
71	10,5	^{71}Ga
84	5,0	$\text{Me}-^{69}\text{Ga}$
86	2,2	$\text{Me}-^{71}\text{Ga}$
98	<1,0	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga} - \text{H}$
99	100,0	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga}$
100	<1,0	$\text{Me}_2^{71}\text{Ga} - \text{H}$
101	39,6	$\text{Me}_2^{71}\text{Ga}$
126	4,3	$\text{Me}-^{69}\text{Ga}-\text{N}_3$
128	2,7	$\text{Me}-^{71}\text{Ga}-\text{N}_3$
141	<1,0	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga}-\text{N}_3$
143	<1,0	$\text{Me}_2^{71}\text{Ga}-\text{N}_3$
182	<1,0	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga}(\text{N}_3)_2 - \text{H}$
184	<1,0	$\text{Me}_2^{71}\text{Ga}(\text{N}_3)_2 - \text{H}$
240	2,8	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga}-\text{N}_3-^{69}\text{GaMe}_2$
242	4,6	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga}-\text{N}_3-^{71}\text{GaMe}_2$
244	2,5	$\text{Me}_2^{71}\text{Ga}-\text{N}_3-^{71}\text{GaMe}_2$
267	3,5	$(\text{Me}_2^{69}\text{Ga}-\text{N}_3)_2 - \text{Me}$
269	5,6	$\text{Me}_2^{69}\text{Ga}-\text{N}_3-^{71}\text{GaMe}_2 + \text{N}_3 - \text{Me}$
271	1,9	$(\text{Me}_2^{71}\text{Ga}-\text{N}_3)_2 - \text{Me}$
408	<1,0	$^{69}\text{Ga}_3\text{Me}_5(\text{N}_3)_3$
410	<1,0	$^{69}\text{Ga}_2^{71}\text{GaMe}_5(\text{N}_3)_3$
412	<1,0	$^{69}\text{Ga}^{71}\text{Ga}_2\text{Me}_5(\text{N}_3)_3$
414	<1,0	$^{71}\text{Ga}_3\text{Me}_5(\text{N}_3)_3$

b) Das Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$

Für ein trimeres Molekül $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ mit einem über die α -N-Atome verknüpften Ga_3N_3 -Sechsring sind die Punktgruppen D_{3h} (eben), C_{3v} , C_s und C_1 (nicht eben) in Betracht zu ziehen. Eine Unterscheidung zwischen dem ebenen und den nichtebenen Modellen ist bezüglich des für D_{3h} teilweise zu erwartenden Alternativverbots möglich; eine weitere Unterscheidung zwischen C_{3v} einerseits und C_s bzw. C_1 andererseits ist nur aufgrund der Anzahl der Banden möglich - bei C_{3v} werden zweifach entartete Schwingungen gefordert - und damit problematisch. Die im Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ jeweils mehrfach auftretenden charakteristischen Schwingungen, z.B. die asymmetrischen und die symmetrischen N_3 -Valenzschwingungen, sprechen ebenso gegen die planare Struktur der Symmetrie D_{3h} wie das Fehlen von Alternativverhalten im IR- und Raman-Effekt. Zwar fehlen im Raman-Spektrum einige im IR-Spektrum beobachtete Absorptionen, doch kann dies nach allen Erfahrungen wegen der z.T. nicht kommensurablen Qualität der Spektren und wegen der relativ großen Polarität der Ga-N-Bindung nicht als aussagefähiger Befund herangezogen werden. Eine Festlegung auf eine der möglichen nichtebenen Strukturen C_{3v} , C_s und C_1 ist daher nach dem vorliegenden Material nicht sinnvoll. Die Zuordnungsvorschläge in Tabelle 2 sind daher nur qualitativ.

Als spektroskopische Vergleichssubstanzen dienten die

Schwingungsspektren von Dimethylaluminiumazid^{3,4}, Diäthylgalliumazid³ und weiteren Dimethylgallium-Verbindungen³⁶⁻⁴⁴.

Immerhin ist erwähnenswert, daß die in flüssiger Phase vorliegenden analogen Verbindungen $(R_2AlN_3)_3$ ($R = CH_3$, C_2H_5) und $(Et_2GaN_3)_3$ ebene Moleküle der Symmetrie D_{3h} darstellen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß für die Abweichung des $(Me_2GaN_3)_3$ von der Planarität Kristallfeldeffekte verantwortlich sind.

Ungeklärt muß im Rahmen dieser Arbeit eine Beobachtung bleiben, wonach längere Zeit (1 Jahr) gealterte Proben von $(Me_2GaN_3)_3$ deutliche spektroskopische Veränderungen aufweisen (siehe hierzu experimentellen Teil).

Tab. 2: Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$

IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	Zuordnung
3337 s		$\nu_{\text{S}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$ (1238 + 2110)
2970 m	2970 ss	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2920 s		$\nu_{\text{S}}\text{CH}_3$
	2903	$\nu_{\text{S}}\text{CH}_3$
2480 s		$2 \times \nu_{\text{S}}\text{N}_3$ (2×1238)
2115 Sch	2129 m	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ Gl.T.
	2120 m	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ Ge.T.
2110 sst		} $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
2105 Sch		
2065 Sch		
1440 s		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1249 Sch	1245 st	$\nu_{\text{S}}\text{N}_3$ Gl.T.
1238 st		$\nu_{\text{S}}\text{N}_3$ Ge.T.
1213 m		$\delta_{\text{S}}\text{CH}_3$ Ge.T.
1207 mst	1210 m	$\delta_{\text{S}}\text{CH}_3$ Gl.T.
1165 s		
756 mst		ρCH_3
720 st		$\rho\text{CH}_3 + \delta\text{N}_3$
700 Sch	700 ss	ρCH_3
602 mst	598 mst	$\nu_{\text{as}}\text{GaC}_2$
585 m		δN_3
542 m	540 sst	$\nu_{\text{S}}\text{GaC}_2$
415 mst		$\nu_{\text{as}}\text{NGaN}$
369 m		$\nu_{\text{S}}\text{NGaN}$
270 m		δGaC_2
238 mst	235 st	δGaC_2
205 mst		δGaC_2

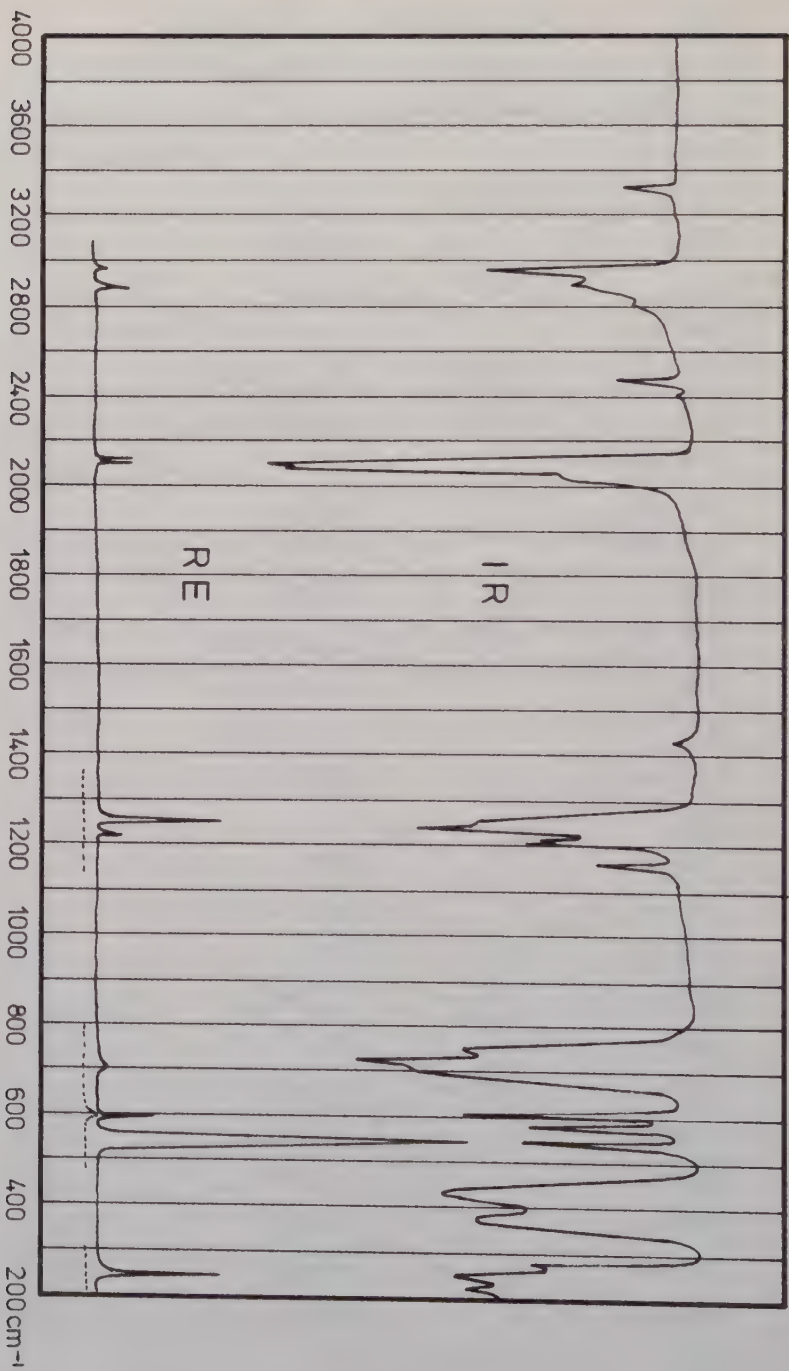


Abb. 3 Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$

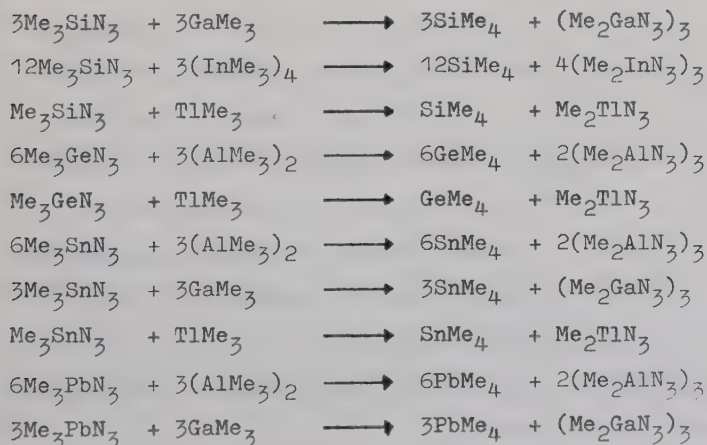
4. Umsetzungen von Me_3SnN_3 mit $(\text{InMe}_3)_4$ und von Me_3PbN_3 mit TlMe_3

Die Reaktionen laufen so spontan und heftig ab, daß eine PMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich ist. Die Analysen der Endprodukte ergaben die Bildung von SnMe_4 und $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$ bzw. PbMe_4 und Me_2TlN_3 . Bei Me_2TlN_3 konnte zusätzlich durch den Vergleich des IR-Spektrums mit dem in der Literatur³ beschriebenen Identität festgestellt werden.

Die Daten des Massen- und Schwingungsspektrums des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$ werden auf den Seiten 30 und 32 diskutiert.

5. Weitere Umsetzungen von Trimethylazido-Verbindungen der IV. Hauptgruppe mit Trimethyl-Verbindungen der III. Hauptgruppe

Es wurden folgende Reaktionen durchgeführt:



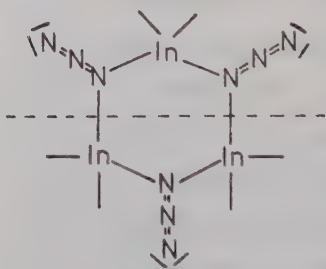
Die Umazidierungen erfolgten sämtlich spontan, teilweise heftig.

Aufgrund der zunehmend polarer werdenden M-N-Bindungen ist eine observable Abstufung der Reaktionsfähigkeit vom Si $\rightarrow$ Pb festzustellen. Die Umazidierungen verliefen bei Me_3SnN_3 und Me_3PbN_3 so stark exotherm, daß ein Sieden der MMe_4 -Verbindungen zu erkennen war.

Es wurden einheitliche Reaktionsprodukte erhalten, da alle bei den Umsetzungen entstandenen Tetramethyl-Verbindungen als flüssige Komponenten leicht aus dem Gemisch abgezogen werden konnten.

a) Das Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$

Das Massenspektrum erbringt wichtige Beweise für die trimere ringförmige Struktur des Dimethylindiumazids. Es werden zwei Bruchstücke des 6-Ringes angetroffen. Mit den Massenzahlen 229 und 302 entsprechen diese den angedeuteten Bruchstücken:



Häufig tritt der Molekülpeak nicht auf. Bei dieser Verbindung findet man nur eine Linie bei 545 m/e, die der Molekülmasse minus einer Methylgruppe und einem Wasserstoff entspricht.

Me_2In^+ mit der Massenzahl 145 stellt den 100 %-Peak dar. Die Molekülfragmente und ihre Massen sind in Tabelle 3 auf Seite 31 aufgeführt.

Tab. 3: Massenspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$

m/e	%	Bruchstück
28	10,7	N_2
43	2,3	HN_3
113	1,3	^{113}In
115	91,8	^{115}In
127	<1,0	$\text{Me}-^{113}\text{In} - \text{H}$
128	<1,0	$\text{Me}-^{113}\text{In}$
129	<1,0	$\text{Me}-^{115}\text{In} - \text{H}$
130	6,8	$\text{Me}-^{115}\text{In}$
142	<1,0	$\text{Me}_2^{113}\text{In} - \text{H}$
143	2,4	$\text{Me}_2^{113}\text{In}$
144	<1,0	$\text{Me}_2^{115}\text{In} - \text{H}$
145	100,0	$\text{Me}_2^{115}\text{In}$
146	1,0	$\text{Me}_2^{115}\text{In}-\text{H}$ (H-Einführung)
165	3,2	$[(\text{Me}_2^{115}\text{InN}_3)_2 - \text{N}_3]^{2+}$
172	1,8	$\text{Me}-^{115}\text{In}-\text{N}_3$
229	1,4	$\text{Me}_2^{115}\text{In}(\text{N}_3)_2$
243	1,4	$\text{Me}-^{115}\text{In}_2 - 2\text{H}$
258	2,2	$\text{Me}_2^{115}\text{In}_2 - 2\text{H}$
272	1,5	$^{115}\text{In}-\text{N}_3 - \text{In}$
274	4,9	$\text{Me}-^{115}\text{In}-\text{N}-^{115}\text{In}-\text{Me}$
302	3,3	$\text{Me}-^{115}\text{In}-\text{N}_3 - ^{115}\text{In}-\text{Me}$
332	11,4	$(\text{Me}_2^{115}\text{In}-\text{N}_3)_2 - \text{N}_3$
359	32,5	$(\text{Me}_2^{115}\text{In}-\text{N}_3)_2 - \text{Me}$
545	<1,0	$(\text{Me}_2^{115}\text{In}-\text{N}_3)_3 - (\text{Me} + \text{H})$

b) Das Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$

Nach dem Fragmentierungsschema des Massenspektrums muß diese Verbindung als trimer und ringförmig aufgefaßt werden. Vier Strukturvorschläge können diskutiert werden:

Wannenform der Punktgruppe C_s

Sesselform der Punktgruppe C_{3v}

ebener Ring der Punktgruppe D_{3h}

verdrillte Ringmodelle niedriger Symmetrien, z.B. C_1

Die Symmetrie D_{3h} ist von den aufgeführten die einzige, die für die Rassen A''_2 (IR) und A'_1 , E'' (Raman) Alternativverbot fordert, während Schwingungen der Rasse E' in beiden Effekten zu erwarten sind.

Die $\nu_{as}N_3$ ist im Raman-Effekt zwar aufgespalten (2042 und 2080 cm^{-1}) und kann als Gleich- und Gegen-taktschwingung der Rassen A'_1 und E' zugeordnet werden; die relativ breite $\nu_{as}N_3$ der Rasse E' im IR-Spektrum (2060 cm^{-1}) deutet jedoch darauf hin, daß eine eventuelle Aufspaltung nicht beobachtet wird, so daß nach dieser Information keine sichere Entscheidung getroffen werden kann. Das jeweils zweifache Auftreten von ν_sN_3 sowohl im IR- als auch im Raman-Effekt ist dagegen ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen eines nichtebenen Rings vermutlich der Symmetrie C_{3v} . Da auch im langwelligen Teil des Spektrums kein signifikantes Alternativverhalten zu beobachten ist, dürften somit genügend spektroskopische Hinweise auf eine nichtebene Struktur gegeben sein.

Die Zuordnung der IR-Bande bei 308 cm^{-1} zu einer In-N-Valenzschwingung steht in plausibler Relation zu den Zuordnungen entsprechender Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen vergleichbarer Moleküle, z.B. 469 cm^{-1} $[(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3]^3$ bzw. 415 cm^{-1} $[(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3]$. Für die Zuordnung der In-C-Valenzschwingungen wurden zum spektroskopischen Vergleich die Spektren der Verbindungen $(\text{Et}_2\text{InO}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2^{37}$, $\text{Me}_2\text{InOOPF}_2^{40}$, $\text{Me}_2\text{InOOPCl}_2^{40}$, $\text{Me}_2\text{InNMeC(=O)Me}^{43}$, $(\text{Me}_2\text{In})_2\text{SO}_4^{44}$ und $\text{Me}_2\text{InF}^{45}$ herangezogen.

Tab. 4: Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$

IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	Zuordnung
3390 s		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$ (1353 + 2060)
3338 ss		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$ (1295 + 2060)
2980 s	2988 ss	} ν_{CH_3}
	2930 s	
	2910 s	
2900 m		
2850 ss		$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
2720 ss		
2650 ss		$2 \times \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
2310 ss		$2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
2060 sst	2030 ss	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ Ge.T.
	2042 s	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ Gl.T.
1440 ss		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1369 ss		
1353 st	1348 st	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1295 m	1289 s	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1171 ss	1169 st	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1166 ss	1163 mst	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
	1155 m	
970 ss		
730 sst		ρ_{CH_3}
	700 ss	
650 m		δ_{N_3}
615 m		γ_{N_3}
560 st	545 m	$\nu_{\text{as}}\text{InC}_2$
493 s	485 sst	$\nu_{\text{s}}\text{InC}_2$
303 m		ν_{InN} (Ring)
	350 s	δ_{InC_2}

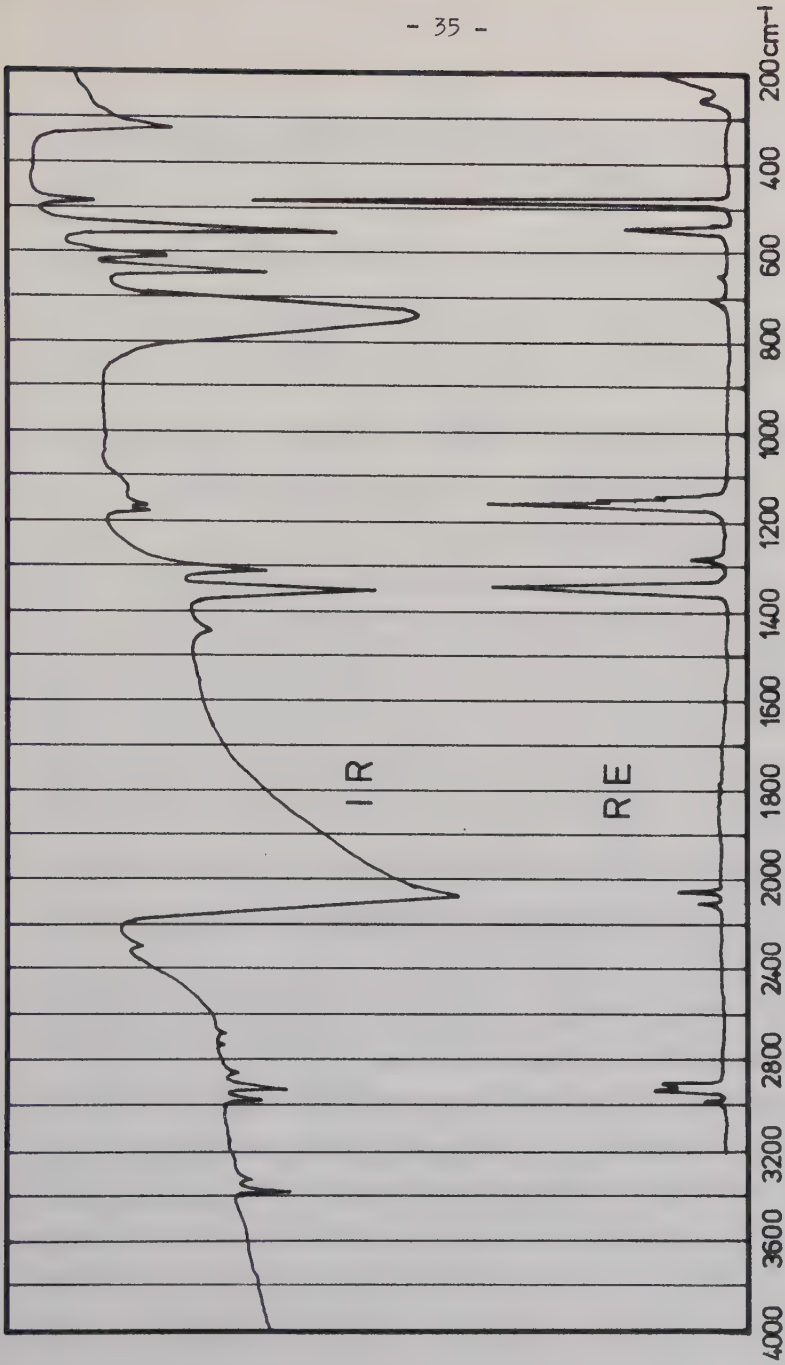
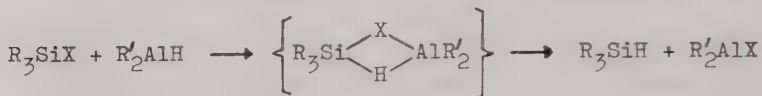


Abb.4 Schwingungsspektrum des $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$

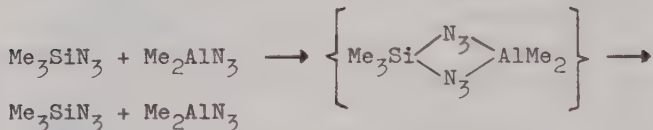
C. Reaktionen des $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ und $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ mit
 Me_3SiN_3 und Me_3GeN_3

Aufgrund der von Sommer et al.⁴⁶ beschriebenen Umsetzung



sollte eine Reaktion zwischen den Aziden des Si und Ge und den Dimethylaziden des Al und Ga stattfinden.

Bei diesen Umsetzungen, z.B.

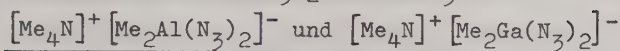


kann man aber Ausgangs- und Endprodukte nicht unterscheiden.

Die Umsetzungen wurden ohne Lösungsmittel durchgeführt, da die Azide flüssig sind und deshalb im Überschuß als Lösungsmittel fungieren können.

Eine Reaktion erkannte man erst, nachdem das Reaktionsgemisch auf 70°C erwärmt worden war. Aus der entstandenen klaren, farblosen Lösung wurden bei 70°C die flüssigen Anteile abgezogen. Die zurückbleibenden Festkörper und die flüchtigen Komponenten waren mit den Ausgangsverbindungen identisch.

D. Reaktionen des $(\text{AlMe}_3)_2$ und GaMe_3 mit



1. Allgemeine Ausführungen

Aufgrund der von Lehmkuhl³⁰ beobachteten Zersetzung von $\text{K}^+ [\text{Et}_2\text{AlCl}_2]^-$ bei Erwärmung der Substanz auf 150°C :



wurden zunächst die Diazidokomplexe auf ihre thermische Stabilität geprüft. Der oben beschriebene Reaktionsablauf konnte nicht wahrgenommen werden. Die Substanzen zeigten nach dem Erhitzen auf 230°C im Hochvakuum keine Schwingungen bei 1995 cm^{-1} , der Frequenz der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ des Me_4NN_3 ^{47,48}. Dies wäre nicht verwunderlich, wenn man als Folgereaktion eine Adduktbildung, wie sie Weller et al.¹⁴, Wilson et al.⁴⁹ und Dehnicke et al.⁹ formuliert haben, annimmt:



Da aber bei einer Erwärmung dieser Komplexe auf $>180^\circ\text{C}$ eine thermische Zersetzung eintritt⁴⁷:



müßte man doch eine Bande bei 1995 cm^{-1} (freies N_3 -Ion) finden.

Die PMR-Spektren zeigten je 2 Signale bei 7,20 τ bzw. 7,23 τ und 11,28 τ bzw. 10,80 τ , deren Flächenintegrale sich wie 4:2 verhalten. Im Falle einer Zersetzung gemäß der von Lehmkuhl beschriebenen Art sollten je zwei Signale im Verhältnis 8:1 auftreten, da AlMe_3 als leicht flüchtige Komponente abgezogen worden wäre.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte vor und nach dem Erhitzen zeigt ebenfalls, daß keine Zersetzung stattgefunden hat.

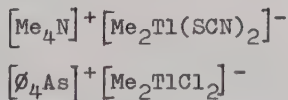
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$	vor Erhitzen:	60°C
	nach Erhitzen auf 230°C:	60°C
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_3\text{AlN}_3]^-$		: 160°C ⁴⁷
Me_4NN_3		: 255°C (Zers.) ⁵⁰
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	vor Erhitzen:	64°C
	nach Erhitzen auf 230°C:	65°C
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_3\text{GaN}_3]^-$		: 132-134°C ⁹
Me_4NN_3		: 255°C (Zers.) ⁵⁰

2. Die Schwingungsspektren

- a) Die Schwingungsspektren des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$
und des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$

Die charakteristischen Schwingungen des Tetramethylammonium-Kations sind an anderer Stelle beschrieben^{51,52}. Sie sind weitgehend lagekonstant und werden auch bei allen IR- und RE-Spektren der hier abgehandelten Komplexe bei den entsprechenden Wellenzahlen gefunden.

Für die Anionen $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ kommt die Punktgruppe C_{2v} in Frage. Faraglia et al.⁵³ haben 1967 diesen Komplexen ähnliche metallorganische Verbindungen vom Thallium dargestellt:



Wegen der niedrigen Symmetrie sind die Banden - mit Ausnahme der der Rasse A_2 - sowohl IR- als auch Ramanaktiv. Die intensiven asymmetrischen Azidvalenzschwingungen dieser Anionen sollte man aufgrund der Verteilung der negativen Ladung des Komplexions auf beide Azidogruppen bei kleineren Wellenzahlen gegenüber den Dimethylazido-Verbindungen und bei größeren Wellenzahlen gegenüber den Trimethylazido-Anionen erwarten. Folglich muß auch eine entsprechende Verschiebung der ν_{N_3} auftreten. Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich der Wellenzahlen von $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$.

Substanz	$\nu_{as} N_3$ cm^{-1}	$\nu_s N_3$ cm^{-1}
$(Me_2AlN_3)_3$	2146	1232
$[Me_2Al(N_3)_2]^-$	2122, 2093	1290
$[Me_3AlN_3]^-$	2087	1302
$(Me_2GaN_3)_3$	2110	1238
$[Me_2Ga(N_3)_2]^-$	2091, 2062	1295
$[Me_3GaN_3]^-$	2040	1294, 1344

Die asymmetrischen und symmetrischen Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zeigen ein komparables Verhalten:

Substanz	$\nu_{as} MC_2$ cm^{-1}	$\nu_s MC_2$ cm^{-1}
$(Me_2AlN_3)_3$	723	580
$[Me_2Al(N_3)_2]^-$	675	575
$[Me_3AlN_3]^-$	609	513
$(Me_2GaN_3)_3$	585	542
$[Me_2Ga(N_3)_2]^-$	589	544
$[Me_3GaN_3]^-$	533	508

Zum Vergleich seien noch die $\nu_{as} GaC_2$ und $\nu_s GaC_2$ der sehr ähnlichen Verbindung $K^+[Me_2Ga(CN)_2]^-$ angegeben⁵⁴:

$$\nu_{as} GaC_2 \quad 585 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_s GaC_2 \quad 548 \text{ cm}^{-1}$$

Eine Gegenüberstellung der Schwingungsspektren der komplexen Anionen $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ mit den von anderer Seite untersuchten isoelektronischen Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ ^{55,56,57} und $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ ¹⁸ zeigt, daß erhebliche Differenzen in bezug auf die Bindungsstärken bestehen.

Darauf deuten besonders die Unterschiede der Azidvalenzschwingungen hin.

Substanz	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ cm^{-1}
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$	2150
$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$	2122, 2093
$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$	2110
$[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	2091, 2062

Tab. 5: Schwingungsspektren des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$
und des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$

$[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$		$[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	
3980 ss		3980 ss		
3440 mst		3380 st		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$
3040 mst	3038 s	3040 st	3038 m	$\nu\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	2980 s		2981 m	} νCH_3
		2962 st	2959 m	
2930 st	2926 m	2924 st	2920 m	
2896 st	2894 m			
2824 mst	2822 s		2810 ss	$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
2581 ss		2593 ss		
2481 ss		2492 ss		
2358 ss		2365 ss		
2122 sst	2113 s	2091 sst	2072 ss	} $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
2093 sst	2088 s	2062 sst	2059 ss	
1488 st		1488 st		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
1451 mst	1449 m	1454 mst	1450 m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1420 mst	1418 ss	1420 mst	1405 s	
1367 st	1359 m	1346 st	1340 m	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1290 Sch	1282 ss	1295 st	1291 s	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1187 st	1183 m	1200 st	1195 mst	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
		1086 ss		
1056 s		1070 ss		
		1031 ss		

Fortsetzung Tab. 5

$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$		$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$		
IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	Zuordnung
950 st	947 mst	951 sst	942 mst	$\nu_{\text{as}} \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	749 st		749 st	$\nu_{\text{s}} \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
714 Sch		737 st		} ρCH_3
		701 s		
675 st	674 ss			$\rho \text{CH}_3, \nu_{\text{as}} \text{AlC}_2, \delta \text{N}_3$
		662 mst		δN_3
608 mst		614 m		γN_3
		589 st	580 m	$\nu_{\text{as}} \text{GaC}_2$
575 st	572 mst			$\nu_{\text{s}} \text{AlC}_2$
		544 st	540 sst	$\nu_{\text{s}} \text{GaC}_2$
513 m		473 ss		
		460 s	451 m	$\delta_{\text{s}} \text{NC}_4$
457 Sch				$\nu_{\text{s}} \text{AlN}_2$
441 mst	439 sst			$\nu_{\text{as}} \text{AlN}_2, \delta_{\text{s}} \text{NC}_4$
		381 sst	371 st	$\nu_{\text{s}} \text{GaN}_2$
	368 ss			
		349 sst		$\nu_{\text{as}} \text{GaN}_2$

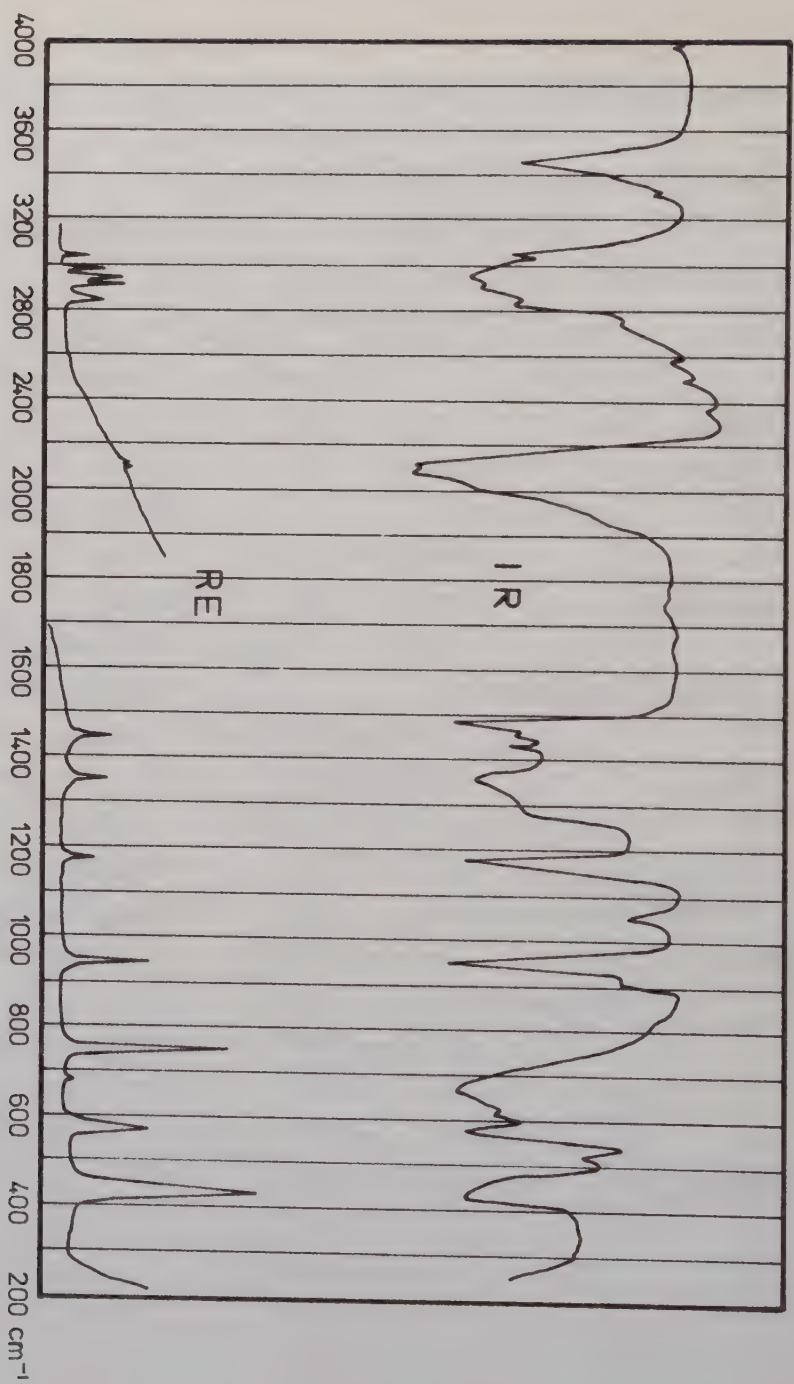


Abb. 5 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$

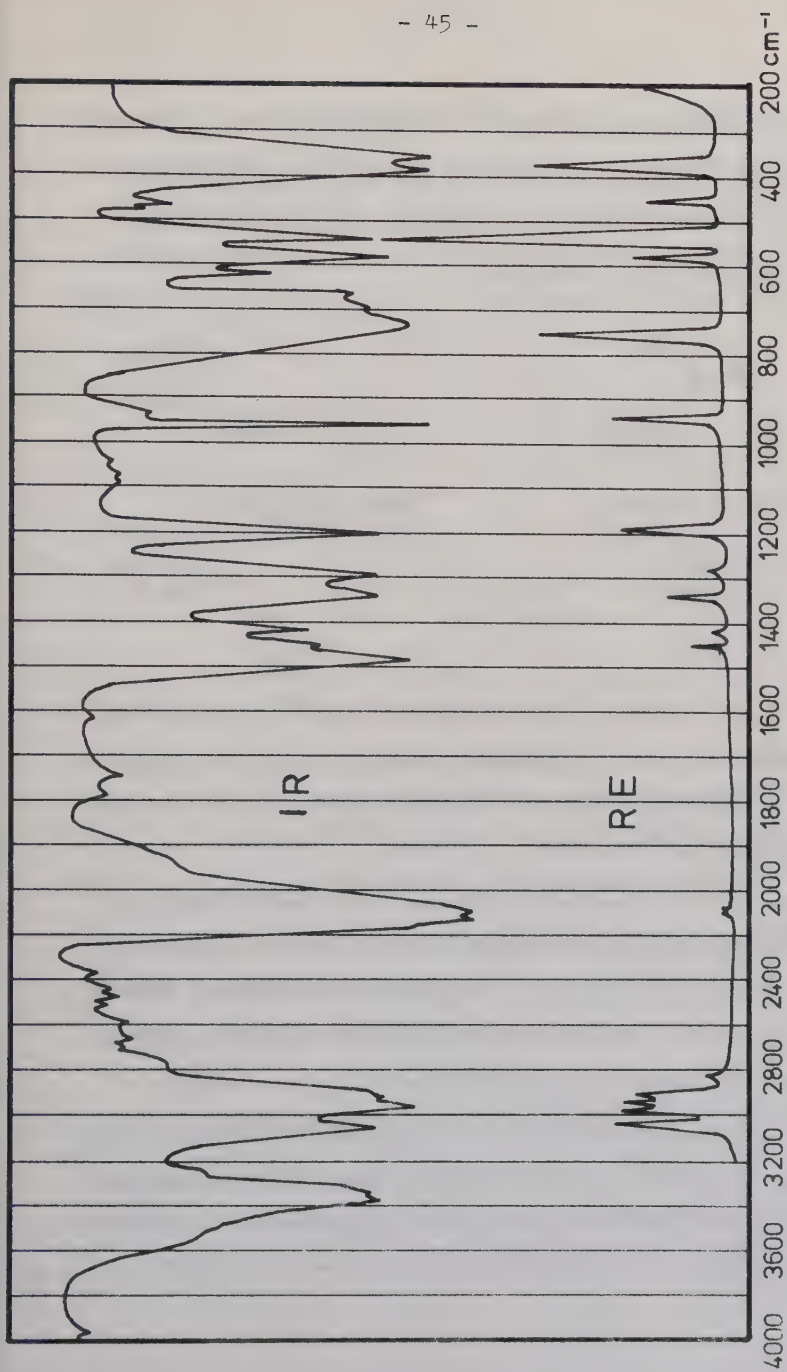
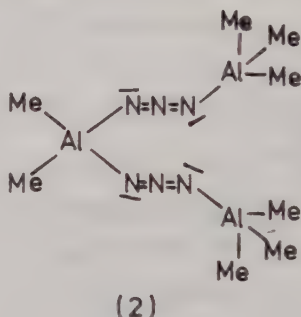
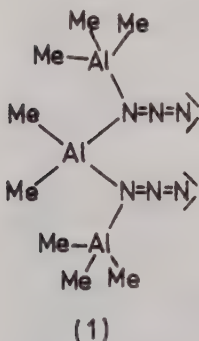


Abb. 6 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$

b) Das Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$

Die Elektronenkonfiguration der beiden Azidogruppen läßt zwei Möglichkeiten einer Anlagerung der AlMe_3 -Acceptormoleküle erwarten:

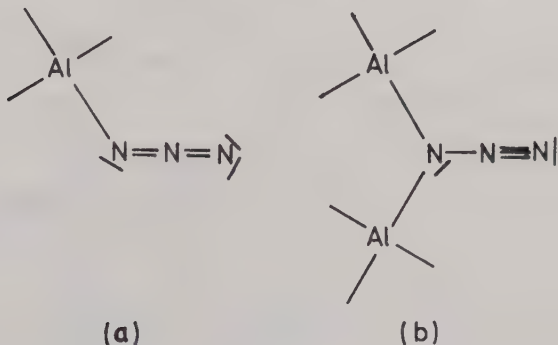


Da sich jedoch die Basizität des zweiten freien Elektronenpaares einer Azidogruppe nach Inanspruchnahme des ersten durch ein Acceptormolekül erhöht, ist ein weiterer Angriff am α -N-Atom zu erwarten.

Eine Entscheidung aufgrund der Intensitäten von $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ kann nicht ohne weiteres gefällt werden, da auch bei (2) die $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ eine Dipolmomentänderung hervorruft. Jedoch sollte man bei (2) für $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ eine wesentlich geringere Intensität als für $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ erwarten.

Im Spektrum beobachtet man bezüglich der Frequenzlagen von $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ eine kurzwellige Verschiebung der asymmetrischen und eine langwellige Verschiebung der symmetrischen N_3 -Valenzschwingung.

Diesen Sachverhalt kann man mit einer Verschiebung des Resonanzgleichgewichts der Azidogruppe begründen. Die Anlagerung eines AlMe_3 -Moleküls am α -N-Atom begünstigt die Diazoniumstruktur (b) der Azidogruppe gegenüber der kumulierten Form (a) der nur einfach gebundenen N_3 -Gruppe:



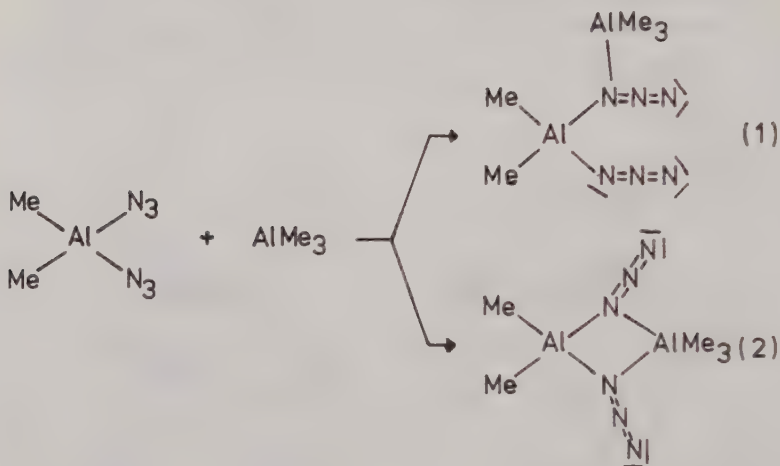
Die $\nu_{\text{as}}\text{Al-C}_2$ -Valenzschwingungsbande sollte man bei ca. 720 cm^{-1} erwarten⁵⁸. Sie liegt jedoch unter der starken breiten Bande der CH_3 -rocking-Schwingung bei 692 cm^{-1} .

Die langwelligeren Aluminium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen absorbieren bei 620 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{AlC}_3$), 580 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{AlC}_2$) und 524 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{AlC}_3$).

c) Das Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$

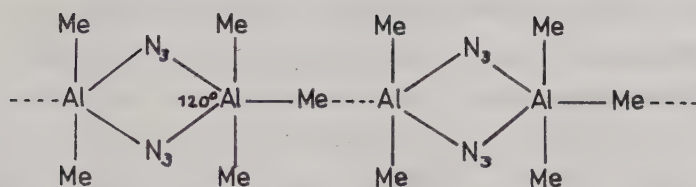
Da dieses Addukt durch Abpumpen bei 100°C aus dem 1:2-Komplex hergestellt wird, ist zu erwarten, daß das Aczeptormolekül weiterhin am α -N-Atom koordiniert ist.

Es gibt dann im Prinzip zwei Möglichkeiten für die Anlagerung des AlMe_3 :

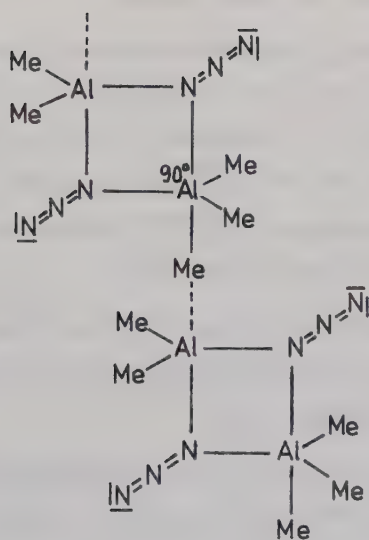


Die Struktur (1) verlangt zwei asymmetrische Azidvalenzschwingungen unterschiedlicher Frequenzlage, etwa bei 2100 cm^{-1} und 2150 cm^{-1} . Beobachtet wird aber nur eine scharfe Bande bei 2130 cm^{-1} . Danach kann man den sehr asymmetrischen Strukturvorschlag (1) ausschließen.

Allerdings ist auch bei der Diskussion von Modell (2) das nur einfache Auftreten einer $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ auffällig. Möglicherweise kommt die Erhöhung der Symmetrie durch eine intermolekulare Assoziation zustande, für die man eine Pseudo- D_{2h} -Symmetrie und eine Pseudo- C_{2h} -Symmetrie diskutieren kann:

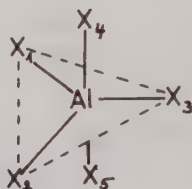


Pseudo - D_{2h}



Pseudo - C_{2h}

Diese beiden Strukturvorschläge unterscheiden sich nur durch die N-Al-N-Bindungswinkel. Die Koordinationssphäre der Al-Atome ist bei einer 5fach-Koordination trigonalbipyramidal:



Die äquatorialen Bindungswinkel X_1AlX_2 , X_1AlX_3 und X_2AlX_3 betragen also 120° , während die terminalen Liganden im rechten Winkel zur Ebene stehen.

Im Falle der Pseudo- D_{2h} -Symmetrie besetzen zwei der drei Methylgruppen die Spitzen der Bipyramide, so daß der N-Al-N-Bindungswinkel 120° beträgt. Da die Al-N-Al-Bindungswinkel aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der α -N-Atome der Azidogruppen auch 120° anstreben, würde der Vierring sehr spannungsreich sein.

Die Pseudo- C_{2h} -Symmetrie verlangt, daß die eine Spitze der Bipyramide mit einer Methylgruppe und die andere mit einer Azidogruppe besetzt ist.

Dies hat zur Folge, daß der N-Al-N-Bindungswinkel nur 90° und die Winkelsumme im Vierring eine weitaus geringere Spannung ergeben würde. Pseudo- C_{2h} ist aus diesen Gründen wahrscheinlicher als Pseudo- D_{2h} .

Eine schwingungsspektroskopische Unterscheidung zwischen nichtassoziiertem $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{AlMe}_3]^-$ -Komplex und einer assoziierten Form ist sehr problematisch. Immerhin gibt das Auftreten einer starken IR-Absorption bei 430 cm^{-1} , die allerdings auch im Komplex $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$ vorhanden ist, einen deutlichen Hinweis auf die Ausbildung einer $\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}$ -Brücke. Vergleichbar hiermit sollte eine $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ -Brücke sein, wie sie z.B. im $[\text{Et}_3\text{Al}-\text{F}-\text{AlEt}_3]^-$ vorliegt. Im IR-Spektrum wird keine $\text{Al}-\text{F}$ -Valenzschwingung über 400 cm^{-1} gefunden. Mach⁵⁹ folgert daraus das Vorliegen einer $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ -Brücke.

Tab. 6: Schwingungsspektren des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$
und des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$

$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$		$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.		
3980 ss		3980 ss		
3486 s		3485 m		
3377 m		3370 mst		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$
3280 ss		3282 ss		
3040 mst	3040 m	3040 st		$\nu\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	2980 m			
2930 st	2930 m	2930 st		} νCH_3
2886 mst	2896 mst			
2820 mst	2823 m	2820 st		
		2656 ss		
		2608 Sch		
2580 ss				
		2590 s		
2508 m		2526 mst		$2 \times \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
		2490 m		$2 \times \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
2426 ss		2440 ss		
		2362 ss		
		2320 ss		
2150 sst	2138 s			$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
2124 sst		2130 sst		$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
		1775 ss		

Fortsetzung Tab. 6

$\begin{matrix} [\text{Me}_4\text{N}]^+ \\ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^- \end{matrix}$		$\begin{matrix} [\text{Me}_4\text{N}]^+ \\ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^- \end{matrix}$		Zuordnung
IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.		
1485 st	1446 s	1695 ss 1642 ss 1486 sst		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (Me_4N^+)
1420 s		1420 st		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ Ge.T.
1379 s	1360 ss	1370 mst		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ Gl.T.
		1287 Sch		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1260 st	1265 m	1260 mst		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1193 Sch		1184 mst		$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1177 st	1172 mst			$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (Me_4N^+)
		1005 s		
948 st	945 m	949 st		$\nu_{\text{as}}\text{NC}_4$ (Me_4N^+)
		913 s		
790 Sch	747 st			$\nu_{\text{s}}\text{NC}_4$ (Me_4N^+)
692 sst		720 st		$\rho\text{CH}_3 + \nu_{\text{as}}\text{AlC}_2$
620 st	618 ss	620 m		$\nu_{\text{as}}\text{AlC}_3 + \delta_{\text{N}_3}$
580 mst	575 mst	577 m		$\nu_{\text{s}}\text{AlC}_2$
524 mst	520 sst	522 m		$\nu_{\text{s}}\text{AlC}_3$
	450 ss			
443 st		430 st		$\nu\text{AlAl-Brücke}$
340 mst	315 ss			νAlN_2
		305 s		νAlN_2

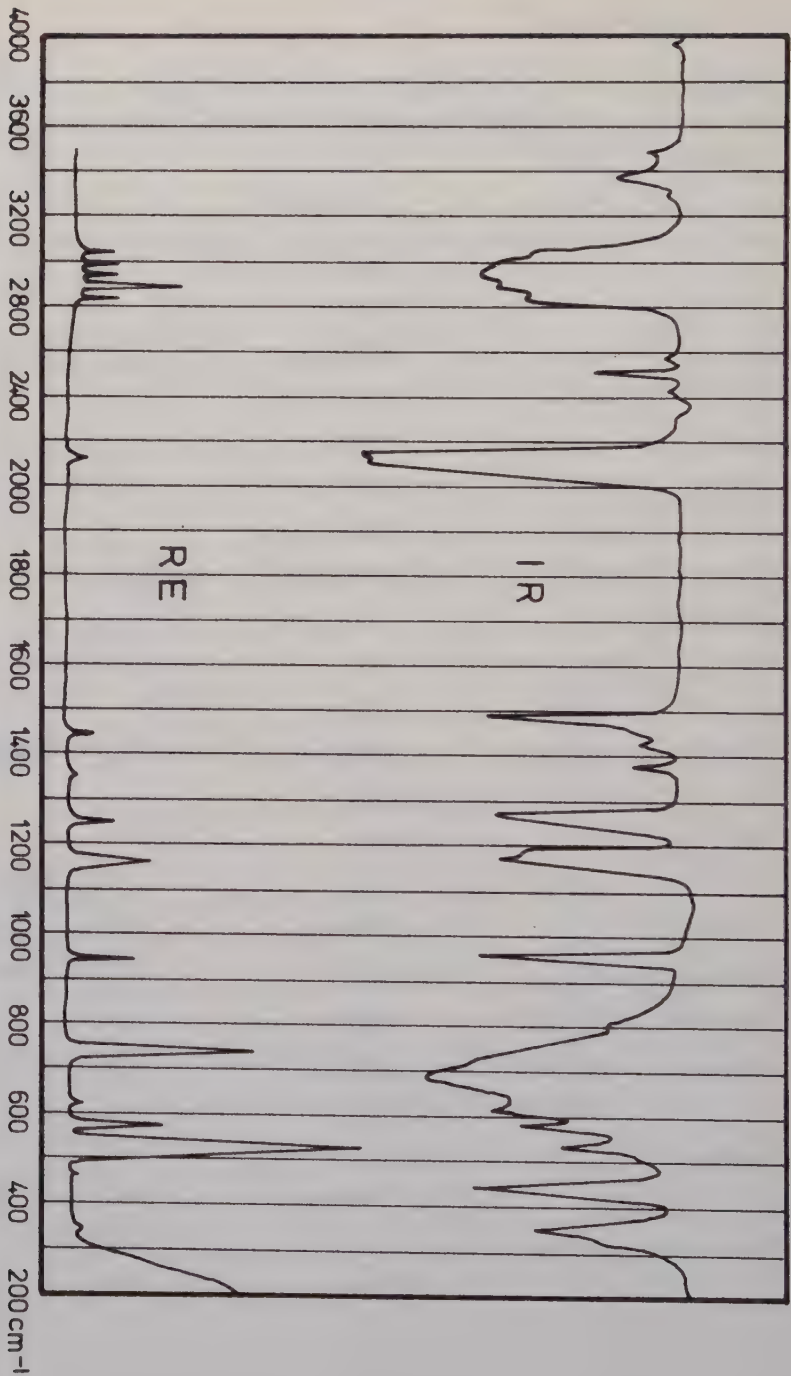


Abb. 7 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_j)_2 \cdot 2 \text{AlMe}_3]^-$

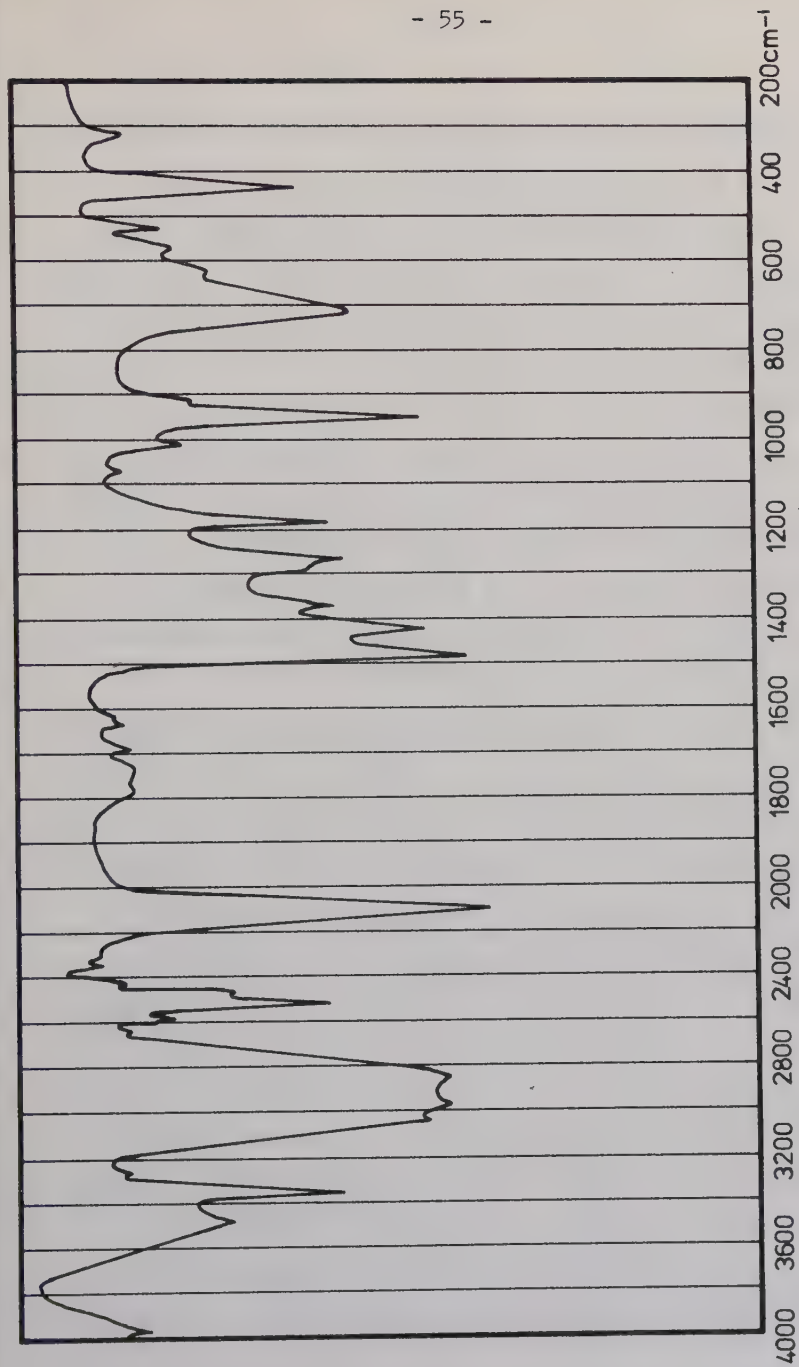


Abb. 8 IR-Spektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$

d) Das Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

Für die Anlagerungsmöglichkeiten der beiden GaMe_3 -Moleküle können ähnliche Voraussetzungen gelten wie für den Komplex $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$. Man sollte daher in beiden Fällen vergleichbare Spektren mit der gleichen Anzahl von Schwingungen erwarten. Die lagekonstanten Banden des $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kations werden an den entsprechenden Stellen gefunden. Die charakteristischen Molekülschwingungen sind aufgrund der unterschiedlichen Massen und Elektronegativitäten von Al und Ga leicht verschoben. Ein Vergleich mit bekannten Schwingungsspektren ähnlich koordinierter Donator-Acceptor-Komplexe bestätigt diese Beobachtung^{9,14}.

Die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ist aufgrund der geringeren Acceptor-Eigenschaft des GaMe_3 gegenüber dem AlMe_3 bei dem oben erwähnten Addukt deutlich um 30 cm^{-1} erniedrigt (2120 cm^{-1}). Entsprechend ist $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ um 22 cm^{-1} kurzweilig verschoben (1282 cm^{-1}). Wesentliche Unterschiede sind bei den Metall-Kohlenstoff-Schwingungen nicht zu beobachten.

Die Al-C_2 -Schwingungen sind lagekonstant und können bei 688 cm^{-1} (zusammen mit der ρCH_3 der Al-Me -Gruppen) als $\nu_{\text{as}}\text{Al-C}_2$ und bei 577 cm^{-1} als $\nu_{\text{s}}\text{Al-C}_2$ zugeordnet werden. Die intensive RE-Bande bei 518 cm^{-1} und die schwache IR-Bande bei 520 cm^{-1} lassen sich eindeutig als $\nu_{\text{s}}\text{Ga-C}_3$ zuordnen. Die $\nu_{\text{as}}\text{Ga-C}_3$ wird 30 cm^{-1} kurzweiliger als die $\nu_{\text{s}}\text{Ga-C}_3$ gefunden. Diese Differenz wird bei ähnlich koordinierten GaMe_3 -Komplexen bestätigt⁹.

e) Das Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$

Bei diesem IR-Spektrum fällt die Bandenanzahl im Bereich der asymmetrischen N_3 -Valenzschwingungen auf.

Man sollte bei einer Struktur, wie sie für

$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$ diskutiert wird, wegen der

durch das Fremdatom Gallium erzeugten Asymmetrie nur

zwei $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ erwarten. Es werden jedoch vier Schwingungen

bei 2150 cm^{-1} (Schulter schwach), 2120 cm^{-1} (sst),

2102 cm^{-1} (sst) und 2080 cm^{-1} (Schulter stark) gefunden.

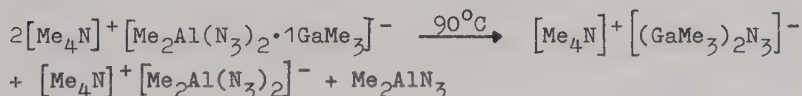
Da die Darstellung dieser Koordinationsverbindung

durch thermische Dissoziation des 1:2-Komplexes erfolgte,

kann durch das Erhitzen des Addukts im Hochvakuum

bei 90° bei einem Teil der Substanz eine Zersetzung eingetreten sein,

die ein Gemisch verschiedener Komponenten liefert, z.B.



Für diese Abbaureaktion sprechen auch die etwas zu niedrig

ermittelten C,H,N-Analysenwerte, da das entstandene

$(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ (Kp $65^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr) flüchtig ist.

Die schwache Schulter bei 2150 cm^{-1} kann dem $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$

zugeordnet werden. Die deutlich ausgeprägte Schulter bei

2080 cm^{-1} entspricht der Lage der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ des Komplexes

$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [(\text{GaMe}_3)_2\text{N}_3]^-$ 9.

Die starken Absorptionsbanden bei 2120 cm^{-1} für

$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ und bei 2102 cm^{-1} für $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$

unterstützen diese Annahme.

Die Verschiebung von $\nu_{as} N_3$ des 1:1-Komplexes gegenüber dem 1:2-Komplex zu niederen Wellenzahlen (18 cm^{-1}) ist aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte auf alle N-Atome der Azidogruppen zu erwarten und bei dem Komplex $[Me_4N]^+ [Me_2Al(N_3)_2 \cdot 1AlMe_3]^-$ bereits beobachtet worden.

Die symmetrische Azidvalenzschwingung zeigt eine breite Absorptionsbande bei 1282 cm^{-1} , die nicht aufgespalten ist.

Die Banden zwischen 600 cm^{-1} und 400 cm^{-1} sind nicht sehr charakteristisch, da sie oft durch Überlagerung mehrerer Schwingungen äußerst breit sind. Die vorhandenen Schultern machen dies deutlich. Außerdem sind keine größeren Verschiebungen der Metall-Kohlenstoff-Schwingungen in den verschiedenen Verbindungen zu erwarten.

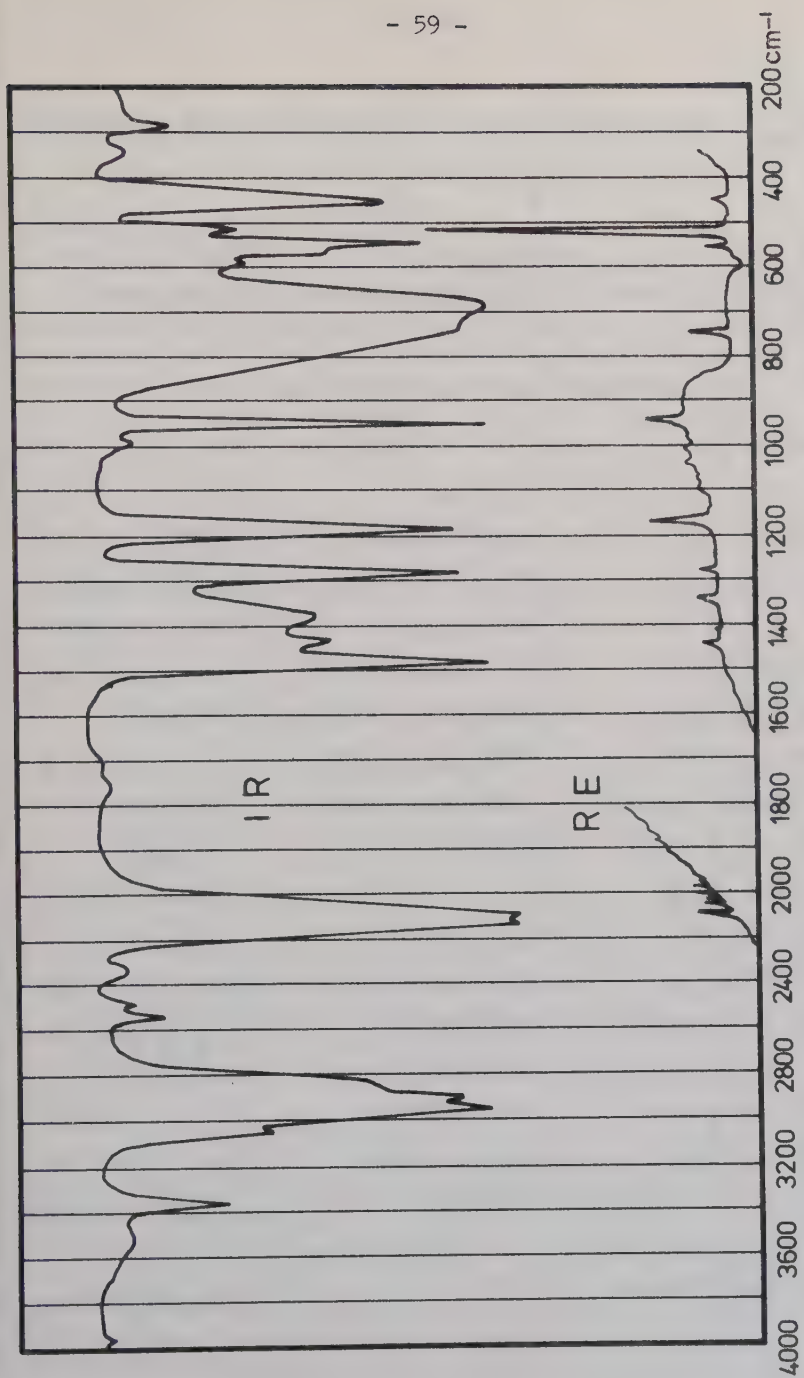


Abb. 9 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

Tab. 7: Schwingungsspektren des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$
und des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$

$[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$		$[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	
3980 ss				
		3450 ss		
3380 m		3364 ss		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$
3040 mst		3040 s	3040 ss	$\nu\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
		3010 s		$\nu\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
			2981 s	
2944 sst		2934 mst	2930 ss	} νCH_3
2898 st		2890 mst	2888 m	
2860 Sch		2820 Sch	2828 s	$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
2557 s		2555 ss		$2 \times \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
2481 ss				
2340 ss				
2150 Sch		2150 Sch		
2120 sst	2120 ss	2120 sst		} $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
		2102 sst		
2080 sst		2080 Sch		
1740 ss		1734 ss		
1488 sst		1485 sst		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	1451 s		1449 s	
1420 mst	1420 ss	1418 s		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 \text{ Ge.T.}$

Fortsetzung Tab. 7

$\left[\text{Me}_4\text{N} \right]^+ \left[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3 \right]^-$		$\left[\text{Me}_4\text{N} \right]^+ \left[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3 \right]^-$		Zuordnung
IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	
		1403 s		
1373 mst	1385 s	1365 s		$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ Gl.T.
	1359 s			
1282 sst	1286 s	1282 mst	1265 s	$\nu_{\text{s}} \text{N}_3$
1184 sst	1188 st	1183 mst	1172 m	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
994 ss		995 ss		
949 sst	948 m	945 sst	945 s	$\nu_{\text{as}} \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	749 m		749 m	$\nu_{\text{s}} \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
735 Sch		735 Sch		$\rho \text{CH}_3 (\text{Ga})$
688 sst		680 sst		$\rho \text{CH}_3 (\text{Al}), \nu_{\text{as}} \text{AlC}_2$
			618 s	δN_3
598 s				δN_3
577 Sch	572 ss	575 Sch	575 s	$\nu_{\text{s}} \text{AlC}_2$
555 st	552 s	550 st	550 ss	$\nu_{\text{as}} \text{GaC}_3$
520 s	518 sst	515 mst	522 st	$\nu_{\text{s}} \text{GaC}_3$
	446 s	453 Sch	460 s	$\delta \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
445 st		436 st		νAlN_2
344 ss		335 ss		νGaN_2
290 s				

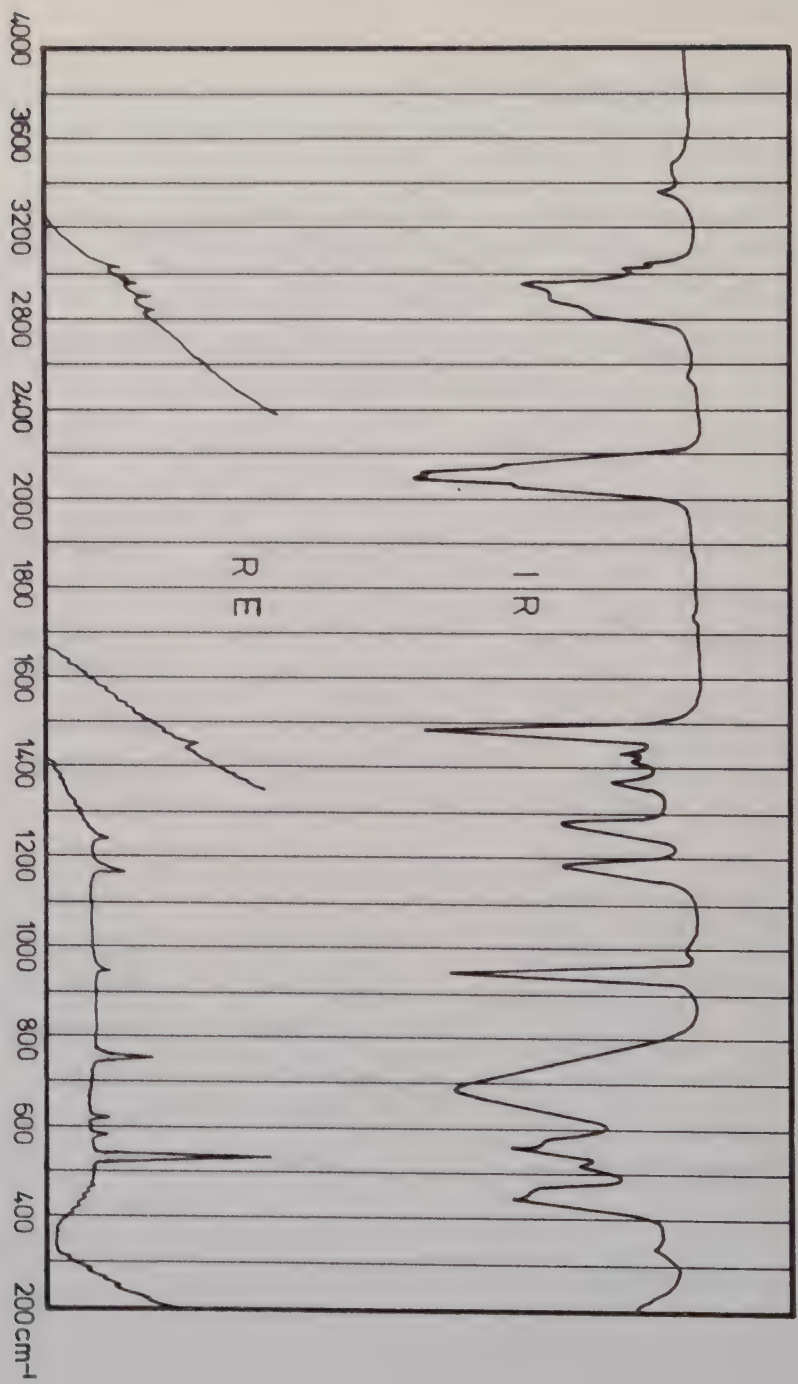


Abb. 10 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 10\text{a}]\text{Me}_3^-$

- f) Die Schwingungsspektren des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$ und des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{AlMe}_3]^-$

Aufgrund der gleichen Struktur für die Anionen $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ (C_{2v} -Symmetrie) werden für das Addukt dieselben Bindungsverhältnisse wie bei dem auf Seite 46 unter D.2.b) beschriebenen Komplex zu erwarten sein. Die Qualität des Raman-Spektrums läßt in Anbetracht der starken Fluoreszenz und des starken Untergrundrauschens keine genauen Angaben über die Frequenzen und Intensitäten der Banden zu, ein Effekt, der bei allen galliumenthaltenden Komplexen beobachtet wird. Die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ist gegenüber den $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingungen des $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ -Anions um 31 cm^{-1} kurzweilig und die $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ entsprechend um 33 cm^{-1} langweilig verschoben. Die Metall-Kohlenstoff- und die Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen werden zwischen 700 cm^{-1} und 300 cm^{-1} gefunden. Die Zuordnung ist in Tabelle 8 angegeben.

Erhitzt man dieses Addukt im Hochvakuum 8 Std. auf 100°C , so entspricht die Gewichtsabnahme dem Entstehen eines Komplexes der Zusammensetzung $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$: AlMe_3 wie 1:1. Die Substanz ist fest, und das IR-Spektrum zeigt einige wichtige Frequenzveränderungen gegenüber dem 1:2-Addukt.

Die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ist um 5 cm^{-1} zu niederen, die $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ um 6 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Deutlich hat sich dagegen die Lage der ν_{AlN} und der ν_{GaN} langweilig verändert:

ν_{AlN} von 445 cm^{-1} nach 437 cm^{-1} und

ν_{GaN} von 338 cm^{-1} nach 315 cm^{-1} .

Beide δCH_3 -Banden werden in der gleichen Frequenzlage angetroffen.

g) Das Schwingungsspektrum von $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

Die Absorptionen der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ (2080 cm^{-1}) und der $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ (1280 cm^{-1}) zeigen, daß bei dieser Verbindung wiederum eine Koordination über die α -N-Atome der Azidgruppen vorliegt.

Die Zuordnung der Gallium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen im Bereich zwischen 600 und 500 cm^{-1} ist aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den GaC_2 - und GaC_3 -Frequenzen nicht eindeutig. Die Aufspaltung der rocking-Schwingung in eine $\delta \text{CH}_3\text{GaC}_2$ (700 cm^{-1}) und eine $\delta \text{CH}_3\text{GaC}_3$ (734 cm^{-1}) läßt jedoch keinen Zweifel an dem Vorhandensein von GaC_3 - und GaC_2 -Gruppen.

Ungeklärt sind die Verhältnisse, wenn man diesen Komplex 8 Std. bei 90°C am Hochvakuum behandelt. Es entsteht dabei ein hochviskoses Produkt; die Gewichtsabnahme spricht für die Existenz eines 1:1-Komplexes.

Das Auftreten einer zweiten, etwas kurzwelligeren, asymmetrischen Azidvalenzschwingung (2060 cm^{-1}) und die langwellige Verschiebung der $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ von 1283 cm^{-1} nach 1295 cm^{-1} lassen die Möglichkeit eines $(\text{GaN})_2$ -Vierrings genauso offen wie die Möglichkeit, daß ein

GaMe_3 -Molekül unter thermischer Dissoziation ohne Ringbildung abgespalten wird. Die Gallium-Kohlenstoff- und die Gallium-Stickstoff-Valenzschwingungen geben hierüber keine eindeutige Auskunft, da sie - wie beim 1:2-Komplex - sehr nahe zusammenliegen.

Tab. 8: Schwingungsspektren des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$
und des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$		$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$		Zuordnung
IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	IR cm^{-1} Int.	RE cm^{-1} Int.	
3980 ss	starke Fluores- zenz	3980 ss	starke Fluores- zenz	
3480 s				
3370 m		3350 s		$\nu_{\text{S}}\text{N}_3 + \nu_{\text{as}}\text{N}_3$
3040 Sch	3040 ss	3040 m		$\nu\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
		3014 m		$\nu\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	2978 ss	2960 st		
2922 st	2920 ss	2910 st	2900 ss	νCH_3
2880 st	2885 s			
2816 mst	2818 ss	2838 mst		$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
2501 s				$2 \times \nu_{\text{S}}\text{N}_3$
			2120 ss	
2122 sst	2120 ss	2080 sst	2080 ss	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
			2042 ss	
		1745 ss		
			1695 ss	
			1654 ss	
		1600 s	1618 ss	
1485 sst		1488 st		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
			1449 ss	
1420 s		1420 s		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$

Fortsetzung Tab. 8

$\begin{matrix} [\text{Me}_4\text{N}]^+ \\ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^- \end{matrix}$		$\begin{matrix} [\text{Me}_4\text{N}]^+ \\ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^- \end{matrix}$		Zuordnung
IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	
		1398 ss	1385 ss	
1331 ss		1348 m	1355 ss	
1265 st	1263 s	1283 mst	1280 ss	$\nu_{\text{s}} \text{N}_3$
			1225 ss	
	1192 st			
1177 st	1172 s	1202 mst	1183 ss	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
			1082 ss	
		1010 mst		
945 st	943 s	948 st	946 ss	$\nu_{\text{as}} \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
	742 m		749 m	$\nu_{\text{s}} \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
		734 st		$\rho \text{CH}_3 (\text{GaC}_3)$
720 ss		700 Sch		$\rho \text{CH}_3 (\text{GaC}_2)$
692 sst				$\rho \text{CH}_3 (\text{AlC}_3)$
				+ $\nu_{\text{as}} \text{AlC}_3$
620 st	620 s			δN_3
		592 st		$\nu_{\text{as}} \text{GaC}_2 + \delta \text{N}_3$
580 mst	575 m			$\nu_{\text{as}} \text{GaC}_2 + \nu_{\text{s}} \text{AlC}_3$
		545 st	540 st	$\nu_{\text{as}} \text{GaC}_3 + \nu_{\text{s}} \text{GaC}_2$
523 mst	518 st			$\nu_{\text{s}} \text{GaC}_2$
		458 ss	452 s	$\delta \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+)$
445 st				$\delta \text{NC}_4 (\text{Me}_4\text{N}^+) + \nu \text{AlN}$
338 m		355 st		νGaN
		255 ss		} $\delta \text{GaC}_3, \text{GaC}_2$
		234 ss		
		188 ss		

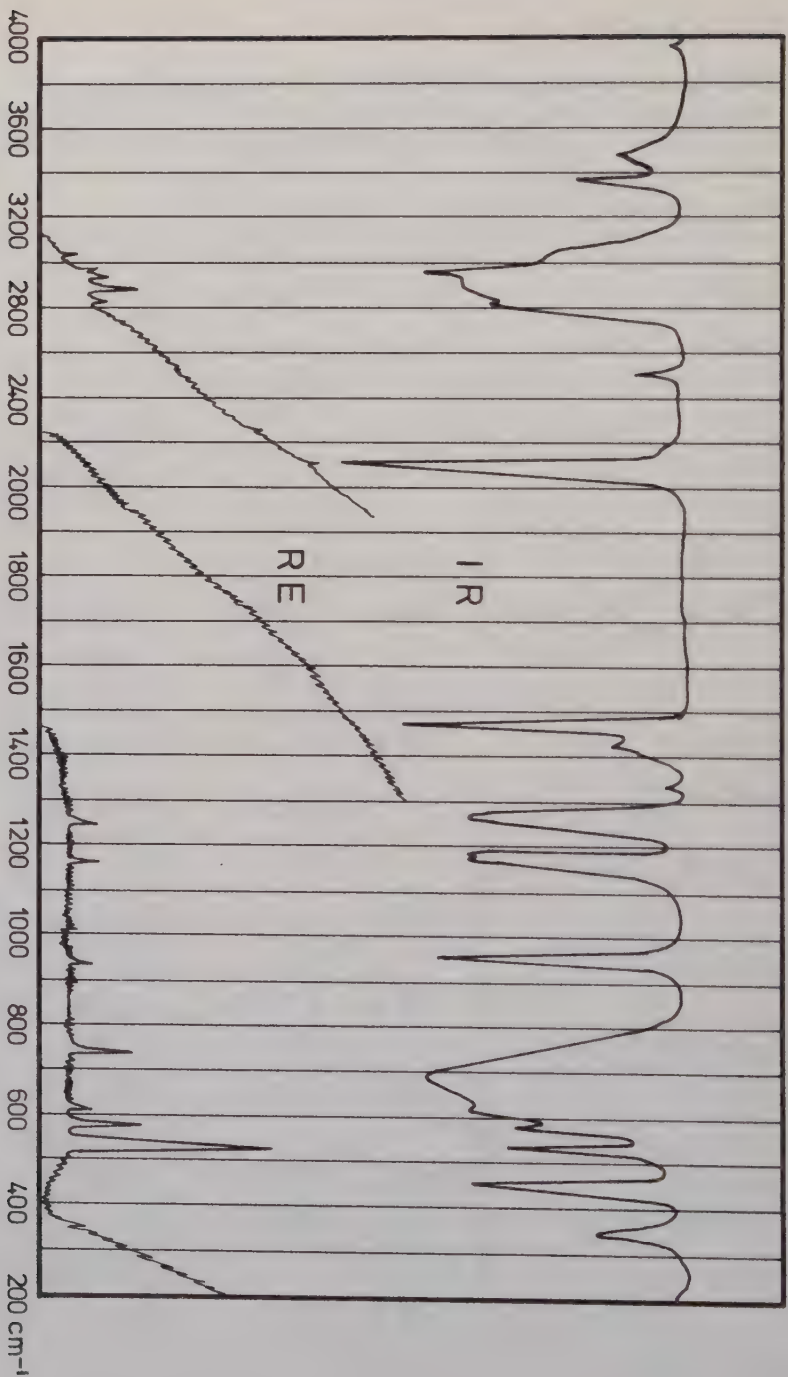


Abb. 11 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$

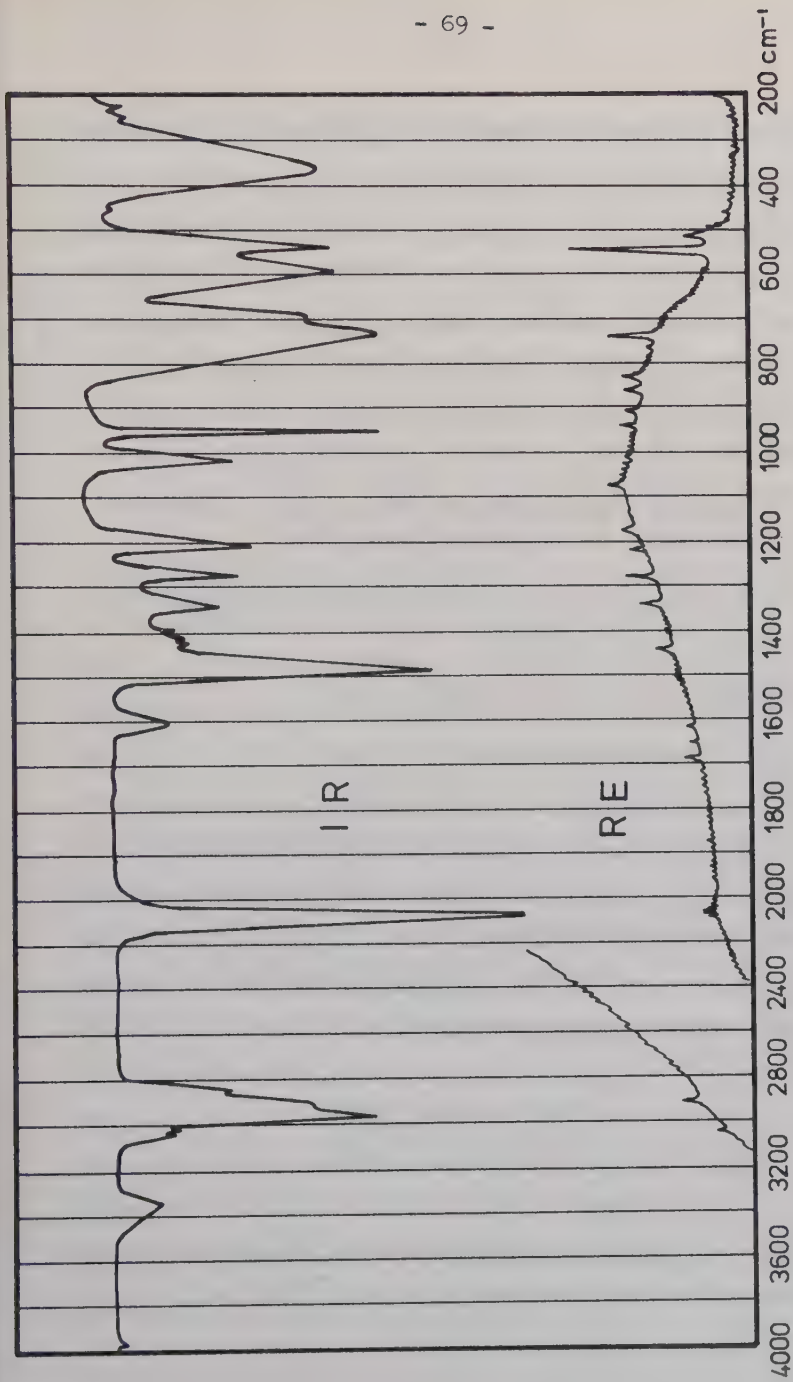
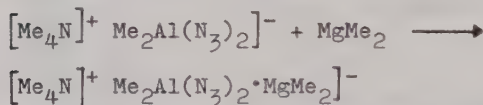


Abb. 12 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

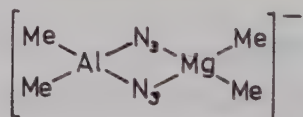
h) Das Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{MgMe}_2]^-$

Die Fähigkeit des $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ -Ions, mit Hilfe der als Donatoratome wirkenden α -N-Atome der beiden Azidogruppen sowohl mit AlMe_3 als auch GaMe_3 als Acceptor-moleküle unter Bildung eines Al_2N_2 - bzw. AlGaN_2 -Vierrings zu reagieren, ließ ein analoges Verhalten auch gegenüber Magnesiumdimethyl erwarten. Dies war um so wahrscheinlicher, nachdem A. Klopsch⁶⁰ eine deutliche Bereitschaft des polymeren MgMe_2 , mit N_3^- -Ionen stabile Komplexe zu bilden, gefunden hatte.

Tatsächlich läßt sich gemäß folgender Umsetzung eine Komplexbildung erreichen:



Das gebildete komplexe Anion ist isoelektronisch mit dem nicht bekannten dimeren Dimethylaluminiumazid $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_2$, von dem nur die trimere Variante existiert³. In Anlehnung an zahlreiche Erfahrungen über das Koordinationsverhalten der Azidogruppe läßt sich folgender plausibler Strukturvorschlag diskutieren:



Wegen der sehr ähnlichen Massen von Al und Mg wäre bei Planarität des Vierrings an das Vorliegen einer hohen

Pseudosymmetrie des MgN_2Al -Rings zu denken (D_{2h}' bzw. D_{2d}'). Sie ließe dann nur je eine $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum erwarten. Tatsächlich werden jedoch je zwei beobachtet.

Dies kann auf zwei Gründe zurückzuführen sein:

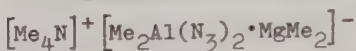
1. das Vorliegen eines nichtebenen Rings (C_{2v} , C_s);
2. Aluminium und Magnesium bewirken wegen ihrer verschiedenen großen Ionenpotentiale eine ungleiche Elektronenverteilung der AlN_2Mg -Ringbindungen.

Spektroskopisch kann aufgrund des vorliegenden Materials keine endgültige Entscheidung getroffen werden, doch neigen wir zur Bevorzugung der zweiten Begründung.

Sicher kann dem Schwingungsspektrum (Tab. 9) entnommen werden, daß die Magnesiumdimethylkomponente keine Brücken- CH_3 -Gruppen enthält, die im IR-Spektrum durch mehrere starke Absorptionen im Bereich von $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen sein müßten. Hier ist nur eine Bande bei 322 cm^{-1} zu beobachten, der unzweifelhaft Mg-N- bzw. Al-N-Valenzschwingungscharakter zukommt.

Für den unterbreiteten Strukturvorschlag spricht auch die relativ große kinetische Stabilität des Komplexes. Er reagiert nicht sofort an der Luft. Bei direkter Berührung mit H_2O hingegen tritt eine explosionsartige Hydrolyse ein. Die Verbindung ist im Gegensatz zu $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{MgN}_3]^-$ in Nitrobenzol ohne Zersetzung löslich.

Tab. 9: Schwingungsspektrum des



IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	Zuordnung
3980 ss		
3475 m		
3020 mst	3035 s	νCH_3 (Me_4N^+)
	2978 ms	} νCH_3
	2961 s	
2900 st	2922 s	
2875 st	2875 s	
2800 mst	2810 s	$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
2730 Sch		
2482 ss		$2 \times \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
2168 sst	2169 ss	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ Gl.T.
2118 sst		$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ Ge.T.
1481 sst		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (Me_4N^+)
	1440 ss	
1415 mst		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (MgC_2), $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (AlC_2)
	1390 ss	
1282 s		
1258 Sch		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1249 m		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
	1160 m	
1150 st	1149 m	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (Me_4N^+)
1080 mst		$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (MgC_2)

Fortsetzung Tab. 9

IR cm ⁻¹ Int.	RE cm ⁻¹ Int.	Zuordnung
1023 mst		
945 st	945 ms	$\nu_{as} NC_4 (Me_4N^+)$
918 m		
838 m		
	749 m	$\nu_s NC_4 (Me_4N^+)$
693 st	692 ms	$\rho CH_3 (Al), \nu_{as} AlC_2$
	638 ss	
610 m		$\rho CH_3 (Mg), \delta N_3$
555 Sch		
542 mst	542 s	$\nu_s AlC_2$
513 s		$\nu_{as} MgC_2$
	486 st	
418 m	418 sst	$\nu_s MgC_2$
	392 ms	
	385 s	$\delta_s NC_4 (Me_4N^+)$
322 m		νMgN_2

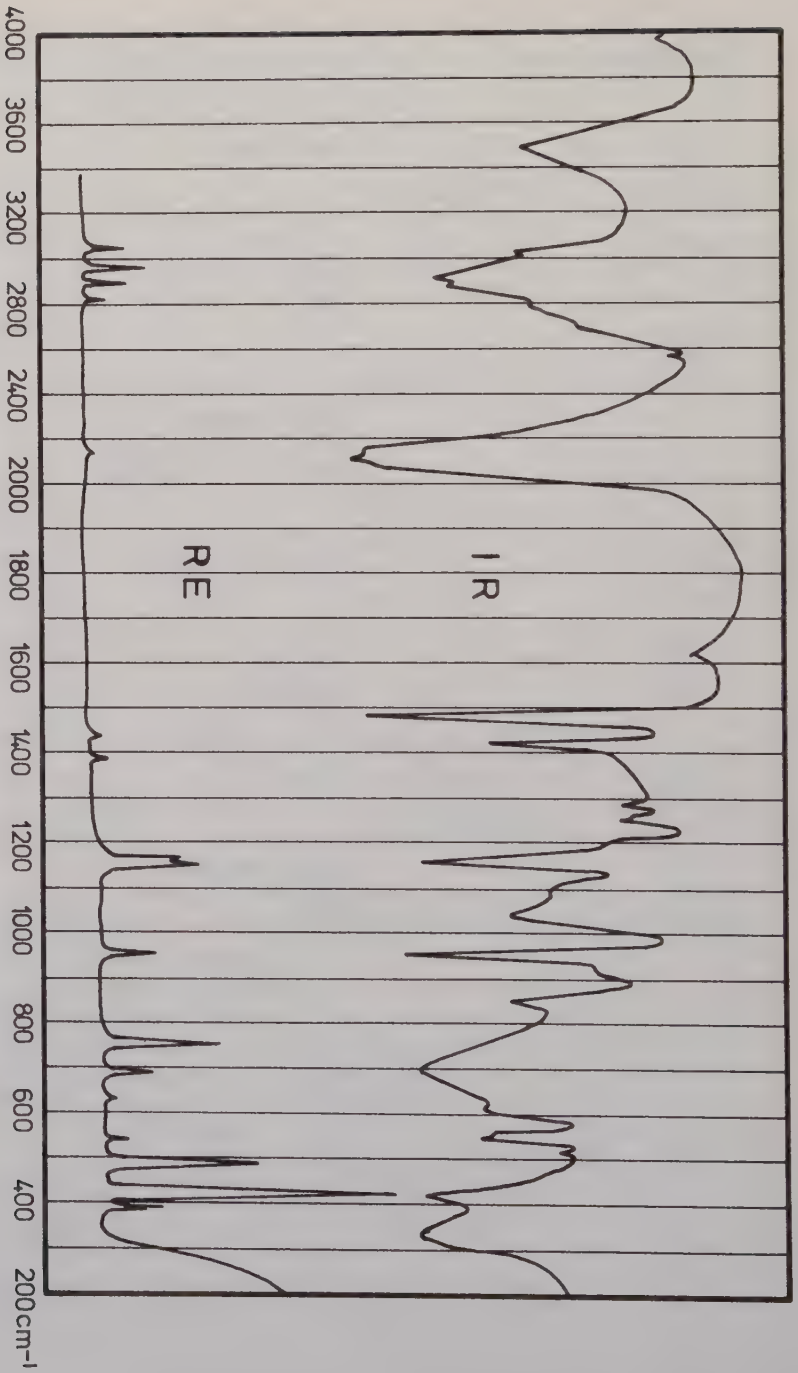


Abb. 13 Schwingungsspektrum des $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Me}_2\text{Al}((\text{N}_3)_2\text{MgMe}_2)]^-$

3. Die PMR-Spektren

Die PMR-Spektren wurden alle - auch die flüssigen Verbindungen - in Nitrobenzol- d_5 aufgenommen. Die gemessenen τ -Werte sind in Tab. 10 zusammengestellt. Sie sind auf TMS/ $CDCl_3$ als externem Standard bezogen. Die auftretenden geringfügigen Verschiebungen der gut löslichen Substanzen geben keine Hinweise auf Änderungen von Bindungsverhältnissen.

Aufgrund der weit auseinander liegenden Peaks der Tetramethylammonium-Protonen und der Methylprotonen der Metalle haben die integrierten Signale eine wichtige analytische Aussagekraft.

In Tab. 10 sind die Verhältnisse der Integrale zueinander aufgeführt.

Tab. 10: PMR-Spektren der Dimethyldiazido-Verbindungen
des Aluminiums und Galliums und ihrer Komplexe

Substanz	Me-Gruppen am Me_4N^+	(Me_4N^+)	(Me am Metall)	
	Me-Gruppen am Metall	τ	τ (Ga)	τ (Al)
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$	2 : 1	7,20		11,28
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$	4 : 5	7,16		11,13
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$	4 : 8	7,13		11,13
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$	4:1,8:2,9	7,15	10,77	11,15
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$	4 : 6 : 2	7,13	10,78	11,13
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{MgMe}_2]^-$	4 : 2 : 2	7,13	10,84	11,11
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$	4 : 2	7,23	10,80	
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$	4 : 2 : 6	7,07	10,77	11,11
$[\text{Me}_4\text{N}]^+$ $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$	4 : 8	7,07	10,78	

III. EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem, sauerstoff-freiem N_2 ausgeführt; alle Glasteile, die mit Substanzen direkt in Berührung kamen, wurden im Vakuum unter strömendem N_2 ausgeheizt.

A. Die Trimethyl-Verbindungen der III. Hauptgruppe

1. $(AlMe_3)_2$

$(AlMe_3)_2$ wurde von der Firma ICN - K & K Laboratories, INC. bezogen und durch Umkondensieren gereinigt.

2. $GaMe_3$ ⁷

In einen Kolben mit einem Kolonnenkopf nach Kaminsky werden zu 10,2 g Ga (0,14 Mol) und einer Spatelspitze $HgCl_2$ unter Kühlung (N_2 flüssig) und N_2 -Strom 53,85 g $HgMe_2$ (0,23 Mol) gegeben. Danach wird bis zum Sieden unter N_2 -Atmosphäre erhitzt (Kp: $92^\circ C$). Nach ca. 2 Std. ist der Siedepunkt auf $70^\circ C$ abgesunken. Die Reaktion wird dann durch Zugabe von einigen Körnchen Jod stark beschleunigt. Nach weiteren 2 Std. ist der Siedepunkt auf $60^\circ C$ abgefallen. Das Reaktionsgemisch wird über eine Silbermantelkolonne destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf werden 13,4 g $GaMe_3$ (Kp: $56^\circ C$) aufgefangen (80 % der Theorie). Das PMR-Spektrum der reinen Substanz zeigt ein Signal bei 10,2 τ gegenüber externem TMS.

3. $(\text{InMe}_3)_4$ ²⁸

Indiumtrimethyl wird auf die gleiche Weise dargestellt wie GaMe_3 .

Zu 10 g In werden 54 g HgMe_2 und 0,1 g HgCl_2 gegeben. Das Gemisch wird 4 Tage auf 105°C erhitzt. Das überschüssige und nichtumgesetzte HgMe_2 wird abdestilliert. Durch Sublimation können 4,2 g $(\text{InMe}_3)_4$ gewonnen werden.

4. TlMe_3 ²⁹

Zu einer Suspension von 24 g getrocknetem TlI (0,07 Mol), 25 ml Et_2O und 11,3 g MeI (0,08 Mol) werden portionsweise 0,15 Mol LiMe in 100 ml Et_2O zugetropft. Nach 2 Std. werden die flüchtigen Anteile aus dem Reaktionskolben bei 100°C und 10^{-2} Torr in eine Kühlfalle destilliert. Der Diäthyläther wird bei Zimmertemperatur und 12 - 15 Torr abgezogen. Es werden 13,1 g TlMe_3 ausgewogen.

B. Die Trimethylazido-Verbindungen der IV. Hauptgruppe

1. Me_3SiN_3 ¹⁵

Zu einer Aufschlämmung von 9,8 g NaN_3 (0,15 Mol) in trockenem THF werden langsam unter Rühren 16,3 g Me_3SiCl (0,15 Mol) zugetropft und anschließend 47 Std. unter Rückfluß gekocht (N_2 -Atmosphäre).

Durch fraktionierte Destillation werden aus der von ent-

standenem NaCl durch Dekantieren befreiten Lösung 14,2 g Me_3SiN_3 (0,12 Mol) erhalten.

Kp: 95°C

2. Me_3GeN_3 ¹⁸

Zu einer Suspension von 16,25 g NaN_3 (0,25 Mol) in 150 ml trockenem Diäthyläther gibt man 23 g Me_3GeCl ⁶¹ (0,15 Mol). Das Reaktionsgemisch wird 68 Std. unter Rückfluß gekocht. Die vom NaCl und NaN_3 befreite Lösung wird über eine Silbermantelkolonne destilliert. 15 ml Me_3GeN_3 gingen bei 138,5°C über.

3. Me_3SnN_3 ¹⁶

Zu 8 g Me_3SnCl (0,04 Mol) wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 2,6 g NaN_3 (0,04 Mol) unter Rühren zugetropft. Nach 15 Min. Rühren wird der Reaktionsbrei mit Et_2O ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen des Et_2O bleibt eine weiße Substanz zurück, die aus Benzol umkristallisiert wird. Es werden 7,6 g Me_3SnN_3 in feinen, langen Nadeln erhalten.

4. Me_3PbN_3 ¹⁷

Zu einer wäßrigen Lösung von 2,2 g Me_3PbCl (0,007 Mol) wird eine mit 5 ml HCl angesäuerte wäßrige Lösung von 7,6 g NaN_3 (0,11 Mol) zugetropft. Nachdem 2 Std. gerührt worden ist, wird das Reaktionsgemisch mit Et_2O ausgeschüttelt und abgekippt. Der Et_2O wird abgezogen und die weiße Fest-

substanz aus Benzol umkristallisiert. Es werden 1,8 g voluminöses, feinkristallines Me_3PbN_3 erhalten.

C. Die Dimethylazido-Verbindungen der III. Hauptgruppe

1. $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$

Auf 4,4 g Me_3GeN_3 (28 mMol) werden 3,3 g AlMe_3 (47 mMol) portionsweise aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 3 Std. bei Zimmertemperatur hat sich eine klare Flüssigkeit gebildet. Das überschüssige $(\text{AlMe}_3)_2$ und das entstandene Me_4Ge werden abgezogen. Eine Flüssigkeit vom Siedepunkt $65^\circ\text{C}/0,1$ Torr bleibt zurück, die nach einem Tag fest wird.

Ausbeute: 98 % der Theorie

2. $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$

Auf 399 mg Me_3GeN_3 (2,5 mMol) werden 288 mg GaMe_3 (2,5 mMol) aufkondensiert. Beim Fp des GaMe_3 setzt spontan eine Reaktion ein. Nach 2 Std. wird das leicht flüchtige Me_4Ge bei Zimmertemperatur und 10^{-1} Torr abgezogen.

355 mg $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ konnten isoliert werden. Das Massenspektrum zeigt, daß die Substanz als trimere Verbindung vorliegt.

Ausbeute: vollständig

Fp: 64°C

3. $(\text{Me}_2\text{InN}_3)_3$

Auf 383 mg kristallines $(\text{InMe}_3)_4$ (2,4 mMol) werden 1,22 g Me_3GeN_3 (7,7 mMol) im Überschuß aufkondensiert (Kühlung mit flüssigem N_2). Nach dem Auftauen des Azids setzt sofort eine heftige Reaktion ein. Die Reaktionszeit beträgt nur 2 - 3 Minuten. Aus der weißen Suspension werden alle flüchtigen Anteile bei 100°C im Hochvakuum abgezogen. Die zurückbleibende weiße Substanz ist feinkristallin und nicht hygroskopisch. Das Massenspektrum zeigt, daß das Me_2InN_3 als trimere Verbindung vorliegt.

Ausbeute: 448 mg $\hat{=}$ 2,4 mMol

Fp: 172°C (Zers.)

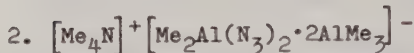
D. Die metallorganischen Diazide des Aluminiums und ihre Komplexe

1. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$

Zu 3 g Me_4NN_3 ⁴⁷ (25,8 mMol) werden 2,715 g $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3$ (27,4 mMol) unter Kühlen gegeben. Bei Zimmertemperatur setzt eine schonende Reaktion ein, die jedoch erst nach Erwärmung des Reaktionskolbens auf 70°C für 30 Min. vollständig ist. Die entstandene klare Flüssigkeit wird bei Raumtemperatur fest. Das im geringen Überschuß eingesetzte Me_2AlN_3 wird bei 100°C (Ölbad) und 10^{-3} Torr abgezogen. Die Substanz löst sich gut in Nitrobenzol. Sie ist stark hydrolyseempfindlich und brennt sofort bei Berührung mit H_2O .

Ausbeute: vollständig

Fp: ca. 50°C. Keine Zersetzung bei Erwärmung auf 230°C.



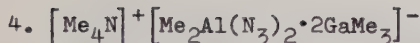
Auf 268 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ (1,25 mMol) werden ca. 2 ml $(\text{AlMe}_3)_2$ unter Kühlung aufkondensiert. Bei Zimmertemperatur setzt sofort eine schonende Reaktion ein. Nach 30 Min. liegt eine klare Flüssigkeit vor. Das überschüssige $(\text{AlMe}_3)_2$ wird bei 10^{-1} Torr und Zimmertemperatur abgezogen. Es bleibt eine Substanzmenge von 411 mg zurück. Dies entspricht einem Verhältnis von $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$: AlMe_3 wie 1:2, was durch die Analysen und die integrierten PMR-Spektren in Nitrobenzol bestätigt wird.

Fp: ca. 50°C

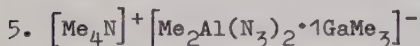


Nach Erhitzen von 358 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$ (1 mMol) auf 100°C bei 10^{-3} Torr beträgt die Gewichtsabnahme nach 3 Std. 73 mg, was einer Verminderung um 51 % des enthaltenen $(\text{AlMe}_3)_2$ entspricht. Nach weiteren 2 Std. bleibt unter denselben Bedingungen das Gewicht konstant. Das integrierte PMR-Spektrum in Nitrobenzol zeigt ein Verhältnis von NMe_4^- zu AlMe_3 -Protonen wie 4:5.

Fp: ca. 90°C

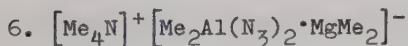


Auf 270 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ (1,26 mMol) wird ca. 1 ml GaMe_3 unter Kühlung aufkondensiert. Bei Zimmertemperatur setzt die Reaktion ein. Nach ca. 30 Min. wird das überschüssige GaMe_3 abgezogen (Zimmertemperatur, 10^{-2} Torr). Eine Gewichtszunahme von 286 mg entspricht einer Aufnahme von 2,51 mMol GaMe_3 . Das integrierte PMR-Spektrum in Nitrobenzol zeigt drei Signale im Verhältnis 4,1:6:2,1.



Nach 5 Std. Erhitzen von 164 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$ (0,37 mMol) auf 90°C bei 10^{-2} Torr kann ein Gewichtsverlust von $41 \text{ mg} \hat{=} 0,36 \text{ mMol GaMe}_3$ festgestellt werden. Das integrierte PMR-Spektrum in Nitrobenzol zeigt 3 Signale im Verhältnis 4:1,8:2,9.

Fp: ca. 80°C



Zu 803 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ (3,7 mMol) werden unter Kühlung 3,7 mMol MgMe_2 ⁶⁰ in Et_2O gegeben. Nach Erwärmung des Reaktionsgefäßes auf Zimmertemperatur tritt eine heftige Reaktion ein. Nach ca. 30 Min. wird der Diäthyläther abgezogen. Es werden 1,005 g des Addukts erhalten. Die mehlartige, weiße Substanz hydrolysiert mit H_2O explosionsartig. Sie ist in Nitrobenzol löslich. Das integrierte PMR-Spektrum zeigt drei Signale im Verhältnis 4:2:2.

E. Die metallorganischen Diazide des Galliums und ihre Komplexe

1. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$

Zu 985 mg $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$ (7 mMol) werden (unter Kühlung mit flüssigem N_2) 815 mg Me_4NN_3 ⁴⁷ (7 mMol) und 5 ml trockenes Toluol gegeben. Beim Fp des Toluols löst sich sofort $(\text{Me}_2\text{GaN}_3)_3$, und eine exotherme, aber schonende Reaktion setzt ein. Nach 15 Min. hat das in Toluol unlösliche Me_4NN_3 abreagiert. Das Lösungsmittel wird bei 70°C und 10^{-1} Torr abgezogen. Bei langsamer Abkühlung bilden sich glänzende Kristalle. 1,8 g $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ können isoliert werden. Das integrierte PMR-Spektrum in Nitrobenzol zeigt zwei Signale im Verhältnis 4:1,95.

Ausbeute: vollständig

Fp: ca. 50°C. Keine Zersetzung bei Erwärmung auf 230°C.

2. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$

Auf 440 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ (1,71 mMol) werden 604 mg $(\text{AlMe}_3)_2$ aufkondensiert. Nach dem Auftauen setzt sofort eine Reaktion ein, die nach vollständigem Verschwinden des festen Diazids beendet ist. Das überschüssige AlMe_3 wird bei Zimmertemperatur und 10^{-2} Torr abgezogen. Eine Gewichtszunahme von 247 mg entspricht einer Aufnahme von 3,43 mMol $(\text{AlMe}_3)_2$. Das integrierte PMR-Spektrum des Addukts zeigt zwei Signale im Verhältnis 4:7,8.

Fp: ca. 60°C

3. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

Auf 495 mg $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2]^-$ (1,92 mMol) werden 1,4 g GaMe_3 (12 mMol) aufkondensiert. Beim Fp des GaMe_3 setzt die Reaktion ein. Nach 15 Min. haben sich zwei Phasen gebildet, die jedoch durch Schütteln zu einer klaren Lösung vermischt werden können. Diese Lösung ist viskoser als GaMe_3 . Das überschüssige GaMe_3 wird bei Zimmertemperatur 1 Std. lang bei 10^{-1} Torr abgezogen. Eine Gewichtszunahme von 437 mg entspricht einer Aufnahme von 3,82 mMol GaMe_3 . Das integrierte PMR-Spektrum des flüssigen Addukts zeigt zwei Signale im Verhältnis 4:8.

F. Analysen

Die C,H,N-Analysenwerte wurden verbrennungsanalytisch und Gallium als Oxinat gravimetrisch bestimmt.

Substanz	C %		H %		N %	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$(\text{Me}_2\text{Ga}\text{N}_3)_3$	16,88	16,95	4,19	4,24	29,78	29,7
$(\text{Me}_2\text{In}\text{N}_3)_3$	13,25	12,85	3,26	3,20	21,98	22,4
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ \text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2^-$	32,43	33,5	8,22	8,41	43,56	45,5
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$	39,34	40,2	9,60	10,0	26,91	27,3
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$	37,02	37,8	9,13	9,45	32,72	34,2
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$	31,93	32,4	8,24	8,11	22,19	22,0
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$	31,71	32,8	8,08	8,24	28,65	29,8
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{MgMe}_2]^-$	34,13	35,7	8,81	8,95	37,10	36,4
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ \text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2^-$	28,23	27,97	6,75	6,95	37,80	38,05
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$	36,28	36,0	9,12	9,02	24,68	24,4
$[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$	29,27	29,5	6,89	7,38	19,53	20,05

Ga: 49,13 % (ber.); 48,78 % (gef.)

Dieser Wert wurde vom Autor ermittelt.

G. IR- und Raman-Spektren

Die Ultrarot-Spektren wurden mit Spektrographen der Firma Perkin-Elmer vom Typ 225 und 457 aufgenommen.

Die festen Proben wurden als Nujol- und Hostaflonölverreibungen zwischen CsJ-Scheiben von 4000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} registriert.

Die Spektren der flüssigen Verbindungen konnten in kapillarer Schicht zwischen NaCl- und CsJ-Platten aufgenommen werden, wobei die Zubereitung der Proben mit einer von J. Weidlein und V. Krieg⁶² beschriebenen Glasapparatur erfolgte.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren verwendete man einen Laser-Raman-Spektrographen der Firma Cary vom Typ 83.

H. PMR-Spektren

Die Proben der unter B.2. und B.3. beschriebenen Reaktionen wurden mit einem Gerät der Firma Varian vom Typ XL 100 vermessen. Eine eingeschmolzene Kapillare mit Aceton- d_6 diente als Standard.

Für die PMR-Spektren der unter D.2. aufgeführten Komplexe wurden Lösungen in Nitrobenzol zubereitet. Sie wurden mit einem Varian T 60 aufgenommen.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über die Reaktionen von Trimethylazido-Verbindungen mit Trimethyl-Verbindungen berichtet.

Die dabei durch Umazidierung entstandenen Dimethylazide des Galliums und Indiums sind massen- und schwingungsspektroskopisch untersucht worden.

Diese trimeren ringförmigen Azidoverbindungen wurden mit Tetramethylammoniumazid zur Darstellung von komplexen Diazidanionen umgesetzt:



Die Umsetzung dieser Salze mit AlMe_3 , GaMe_3 und MgMe_2 führte zu folgenden komplexen Verbindungen:

1. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$
2. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{AlMe}_3]^-$
3. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$
4. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot 1\text{GaMe}_3]^-$
5. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{MgMe}_2]^-$
6. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{AlMe}_3]^-$
7. $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [\text{Me}_2\text{Ga}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{GaMe}_3]^-$

Die 1:1-Addukte wurden durch thermische Dissoziation der 1:2-Komplexe dargestellt. Von den hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden PMR- und Schwingungsspektren registriert und zugeordnet.

Die Stabilität der genannten Addukte zeigt einen Weg auf, leichtzersetzliche metallorganische Verbindungen komplex zu assoziieren und dadurch spektroskopisch zugänglich zu machen. Man kann dabei das Azid durch andere Pseudohalogene oder Halogene ersetzen, falls es die sterischen Verhältnisse des Acceptors verlangen.

V. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) F.A.Cotton, Inorg. Chem. 9, 2804 (1970)
- 2) S.K.Byram, J.K.Fawcett, S.C.Nyburg u. R.J.O'Brien
Chem. Commun. 1970, 16
- 3) J.Müller u. K.Dehnicke
J. organometal. Chem. 12, 37 (1968)
- 4) N.Wiberg, W.Ch.Joo u. H.Henke
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 267 (1967)
- 5) G.E.Coates u. R.N.Mukherjee
J. Chem. Soc. 1963, 229
- 6) R.Ehrlich u. A.R.Young
J. inorg. nucl. Chem. 28, 674 (1966)
- 7) G.E.Coates, J. Chem. Soc. 1951, 2003
- 8) E.Wiberg, T.Johannsen u. O.Stecher
Z. anorg. Chem. 251, 114 (1943)
- 9) K.Dehnicke u. I.L.Wilson
J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1428
- 10) F.Weller u. K.Dehnicke
J. organometal. Chem. 35, 237 (1972)
- 11) T.Ehemann, Dissertation Universität Marburg 1973
- 12) A.Klopsch u. K.Dehnicke
J. organometal. Chem. 59, C1 (1973)
- 13) K.Ziegler, R.Köster, H.Lehmkühl u. K.Reinert
Liebigs Annalen 629, 33 (1960)
- 14) F.Weller, I.L.Wilson u. K.Dehnicke
J. organometal. Chem. 30, C1 (1971)

- 15) L.Birkhofer, A.Ritter u. P.Richter
Chem. Ber. 96, 2750 (1963)
- 16) J.G.A.Luijten, M.J.Janssen u. G.J.M. van der Kerk
Rec. Trav. Chim. 81, 202 (1962)
- 17) J.S.Thayer u. R.West
Inorg. Chem. 2, 889 (1964)
- 18) I.Ruidisch u. M.Schmidt
J. organometal. Chem. 1, 493 (1964)
- 19) L.Birkhofer, A.Ritter u. P.Richter
Angew. Chem. 74, 293 (1962)
- 20) M.R.Booth u. S.G.Frankiss
Spectrochim. Acta 26A, 859 (1970)
- 21) H.Bürger u. G.Schirawski
Spectrochim. Acta 27A, 159 (1971)
- 22) C.Eaborn, J. Chem. Soc. 1950, 3077
- 23) J.S.Thayer u. R.West
Inorg. Chem. 4, 114 (1965)
- 24) N.Wiberg, W.Ch.Joo u. K.H.Schmid
Z. anorg. allg. Chem. 394, 197 (1972)
- 25) N.Wiberg, G.Schwenk u. K.H.Schmid
Chem. Ber. 105, 1209 (1972)
- 26) J.S.Thayer u. R.West
Adv. organometal. Chem. 5, 171 (1967)
- 27) K.Jones u. M.F.Lappert
Organotin Compounds Vol. 2, 537
Marcel Dekker, INC., New York 1971
- 28) I.R.Hall, L.A.Woodward u. E.A.V.Ebsworth
Spectrochim. Acta 20, 1249 (1964)

- 29) H.Gilman u. R.G.Jones
J. Amer. Chem. Soc. 68, 517 (1946)
- 30) H.Lehmkühl, Angew. Chem. 75, 1090 (1963)
- 31) H.Nöth u. H.Suchy
J. organometal. Chem. 5, 197 (1966)
- 32) K.Dehnicke, J.Strähle, D.Seybold u. J.Müller
J. Organometal. Chem. 6, 298 (1966)
- 33) H.Schmidbaur u. H.F.Klein
Angew. Chem. 78, 750 (1966)
- 34) G.Natta, G.Allegra, G.Perego u. A.Zambelli
J. Amer. Chem. Soc. 83, 5033 (1961)
- 35) M.Boleslawski u. S.Pasynkiewicz
J. organometal. Chem. 43, 81 (1972)
- 36) H.Schmidbaur, J.Weidlein, H.F.Klein u. K.Eiglmeier
Chem. Ber. 101, 2268 (1968)
- 37) J.Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 378, 245 (1970)
siehe dort weitere Literaturstellen
- 38) J.Weidlein, J. organometal. Chem. 32, 181 (1971)
- 39) H.Olapinski, J.Weidlein u. H.D.Hausen
J. organometal. Chem. 64, 193 (1974)
- 40) B.Schaible u. J.Weidlein
Z. anorg. allg. Chem. 403, 301 (1974)
- 41) H.D.Hausen, K.Mertz u. J.Weidlein
J. organometal. Chem. 67, 7 (1974)
- 42) B.Schaible u. J.Weidlein
J. organometal. Chem. 35, C7 (1972)
- 43) H.U.Schwering u. J.Weidlein, Chimia 27, 535 (1973)

- 44) H.Olapinski u. J.Weidlein
J. organometal. Chem. 54, 87 (1973)
- 45) H.C.Clark u. A.L.Pickard
J. organometal. Chem. 8, 427 (1967)
- 46) L.H.Sommer, J.McLick u. C.M.Golini
J. Amer. Chem. Soc. 94, 669 (1972)
- 47) F.Weller, Dissertation Universität Marburg 1971
- 48) H.Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
anorganischen Chemie, Springer, Berlin 1966
- 49) I.L.Wilson u. K.Dehnicke
J. organometal. Chem. 67, 229 (1974)
- 50) V.Gutmann, G.Hampel u. O.Leitmann
Mh. Chem. 95, 1034 (1964)
- 51) G.L.Bottger, A.L.Geddes
Spectrochim. Acta 21, 1701 (1965)
- 52) A.Simon u. U.Uhlig, Chem. Ber. 85, 977 (1952)
- 53) G.Faraglia, L.R.Fiorani, B.L.Pepe u. R.Barbieri
J. organometal. Chem. 10, 363 (1967)
- 54) T.Ehemann u. K.Dehnicke
J. organometal. Chem. 64, C33 (1974)
- 55) E.Ettenhuber u. K.Rühlmann
Chem. Ber. 101, 743 (1968)
- 56) K.Rühlmann, A.Reichle u. M.Becker
Chem. Ber. 98, 1814 (1965)
- 57) W.T.Reichle
Inorg. Chem. 3, 402 (1964)

- 58) V.Gaiser u. J.Weidlein
J. organometal. Chem. 56, C1 (1973)
- 59) K.Mach, Coll. Czechoslow. Chem. Comm. 32, 3777 (1967)
- 60) A.Klopsch, Dissertation Universität Marburg 1974
- 61) F.Rijkins u. G.J.M. van der Kerk
Rec. Trav. Chem. 83, 723 (1964)
- 62) V.Krieg u. J.Weidlein
Z. anorg. allg. Chem. 368, 44 (1969)

Herrn Prof.Dr.K.Dehnicke
danke ich für seine Unter-
stützung bei der Durch-
führung der Arbeit.

Lebenslauf

- 22.8.1940 geboren in Meiningen/Thüringen
- Herbst 1947 Einschulung in die Volksschule Burgholz
Kr. Marburg
- Ostern 1962 Abitur an der Dr. Richter-Schule Kelkheim/Ts.
- SS 1962 Beginn des Studiums für das höhere Lehramt
in Mathematik an der Philipps-Universität
Marburg
- 30.5.1963 Eheschließung mit Karin Rieg
- 1.10.1963 Geburt unserer Tochter Carmen
- WS 1963/64 Wechsel zum Studienfach Vollchemie
- 15.12.1965 Vordiplomprüfung für Chemiker
- 23.3.1970 Hauptdiplomprüfung für Chemiker
- April 1970-
12.12.1970 Anfertigung der Diplomarbeit bei
Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke
- 1.1.1971 Beginn der vorliegenden Dissertation
bei Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke

